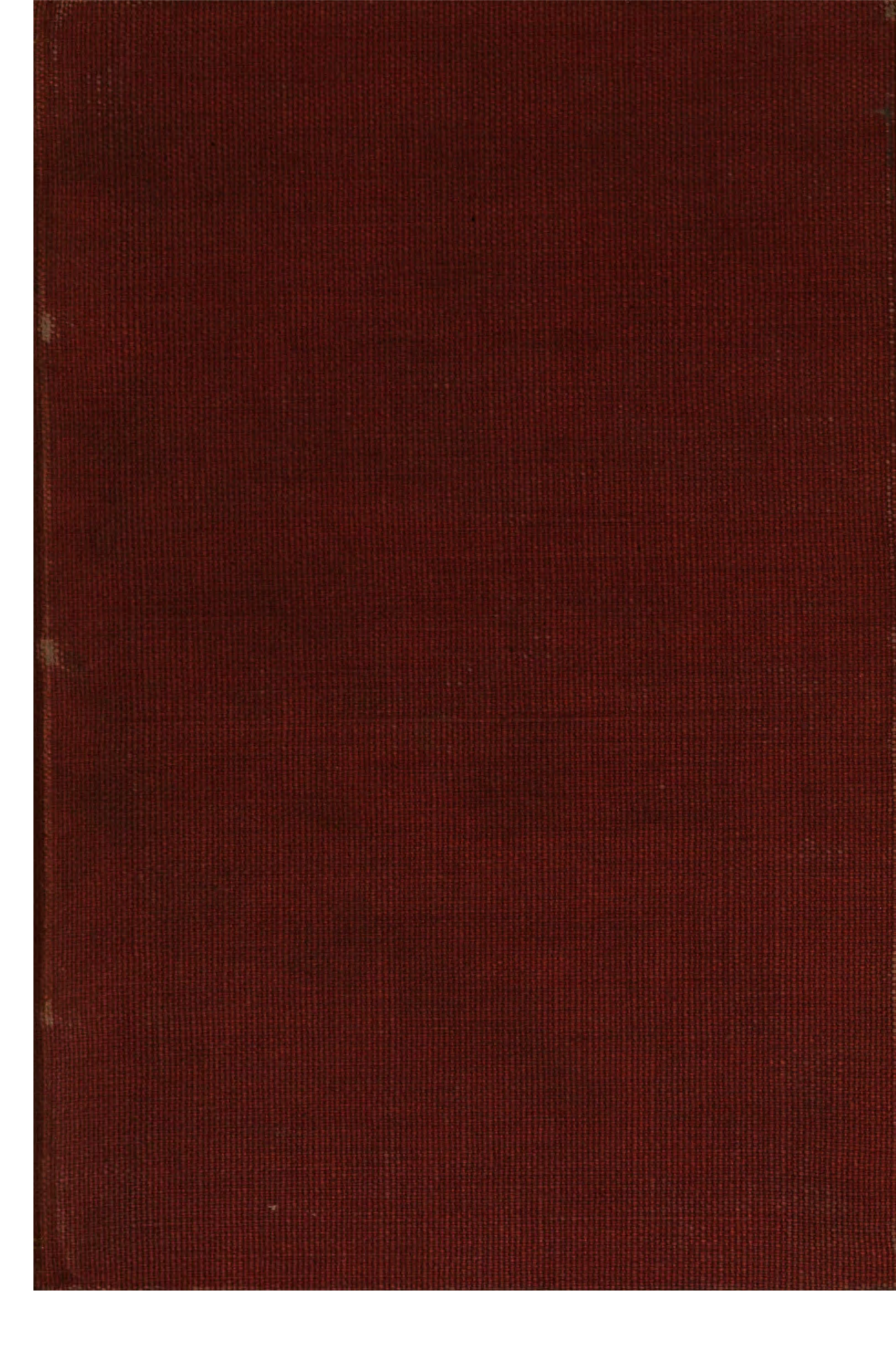
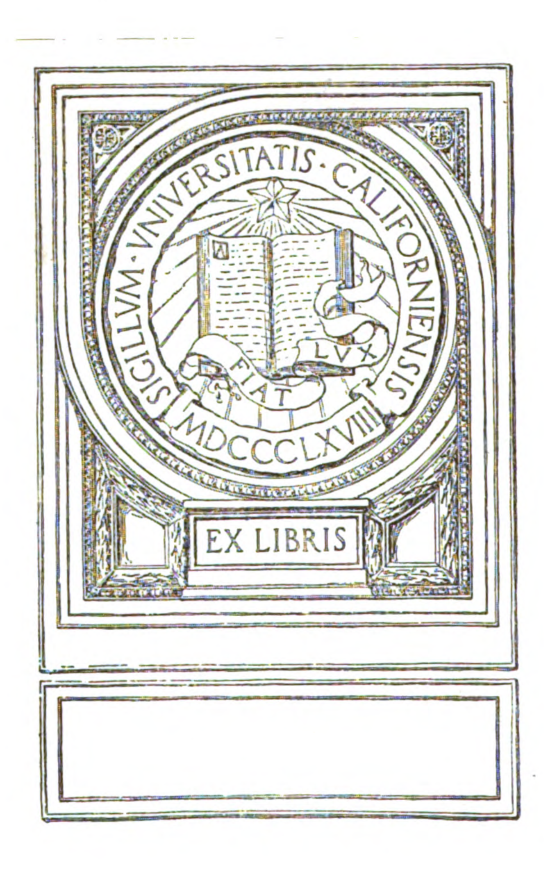
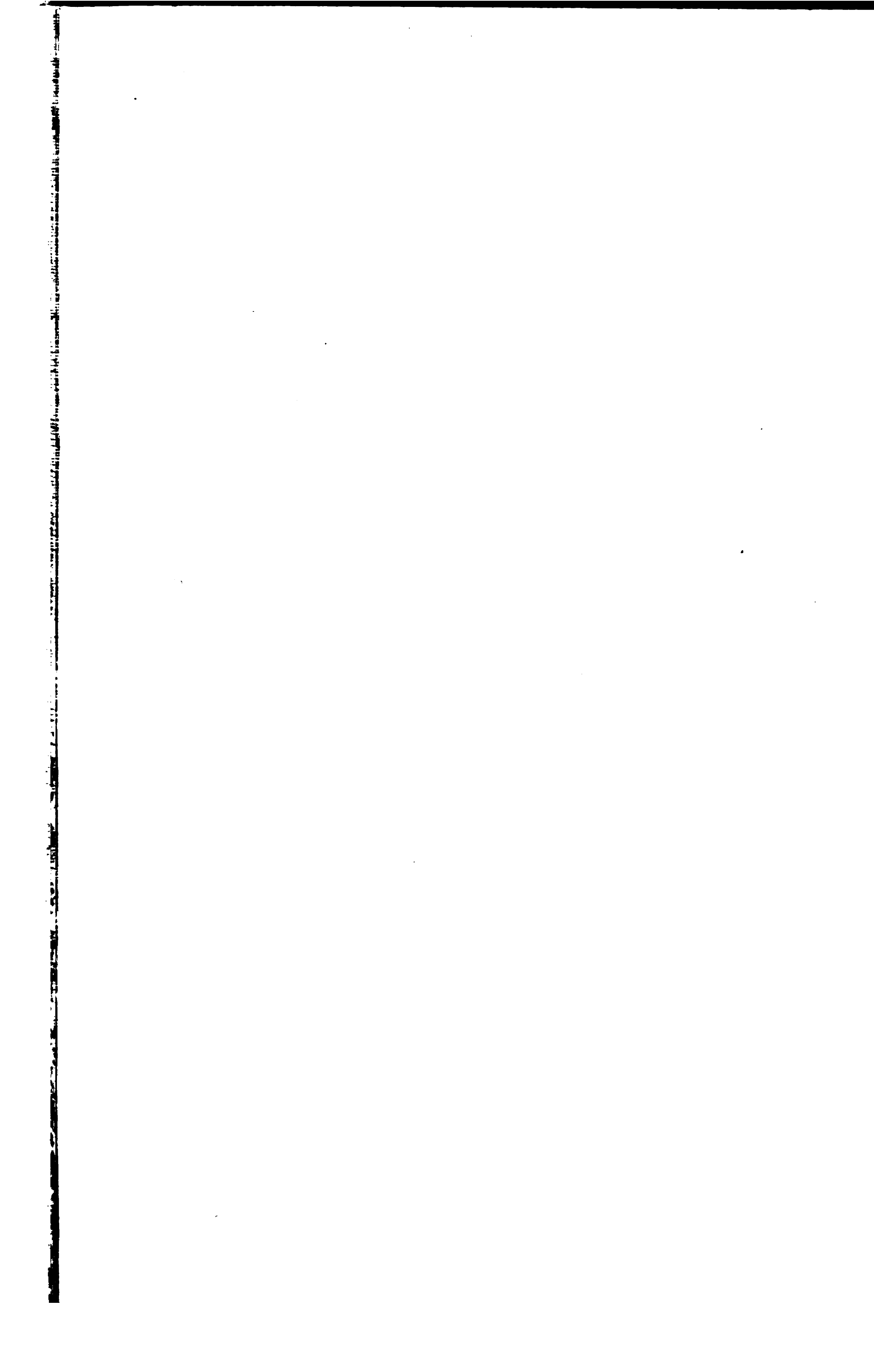
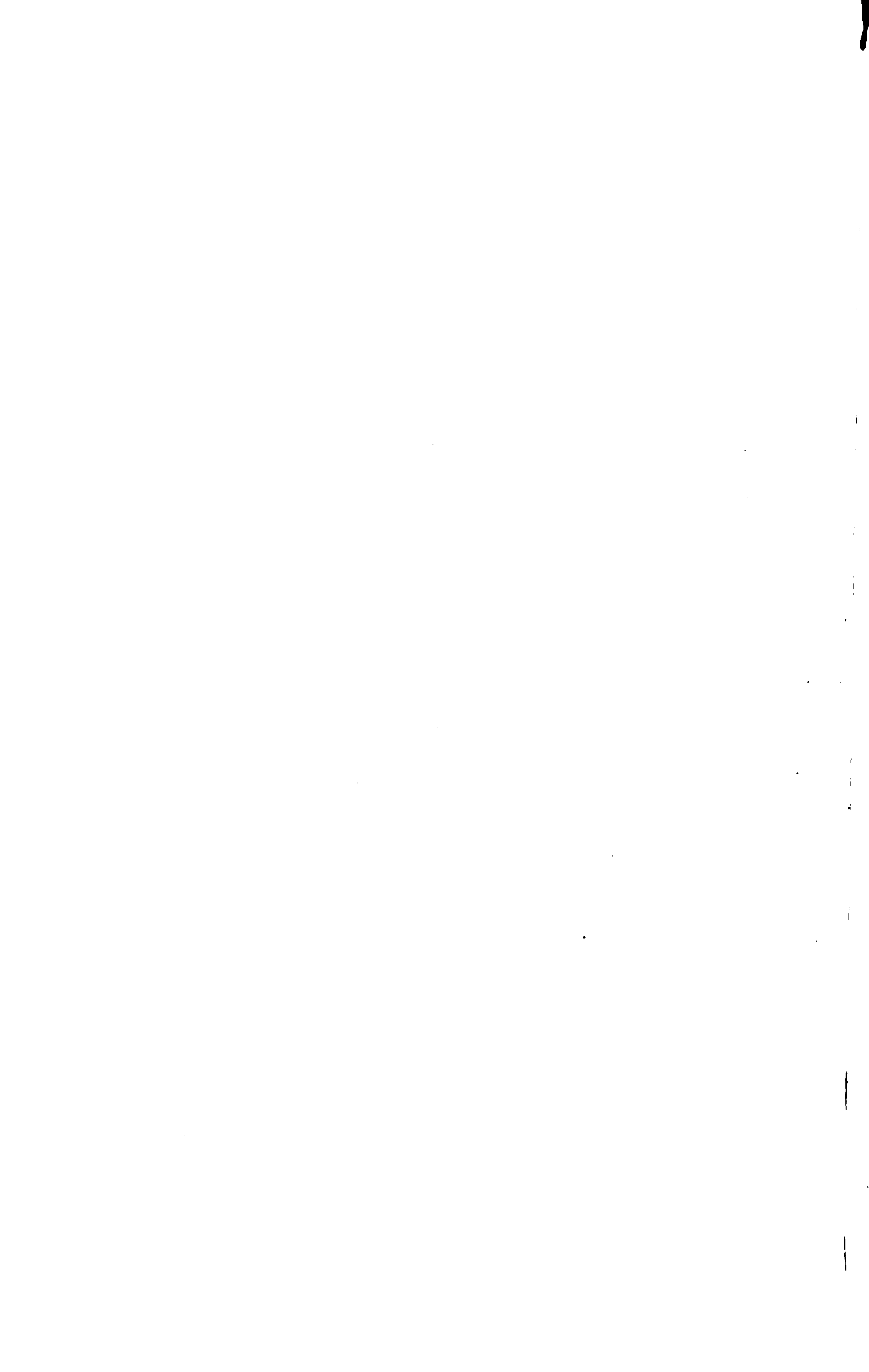



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS









Jahrbuch
der
Radioaktivität und Elektronik

BEGRÜNDET VON JOHANNES STARK

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **P. Lenard** (Heidelberg), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (München)

herausgegeben

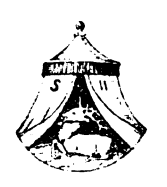
von

R. Seeliger
Greifswald

Achtzehnter Band — 1. Heft
No. 69

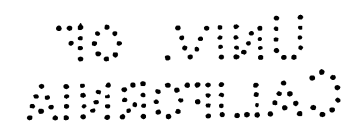
Ausgegeben am 8. September 1921





LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1921

Schriftleitung: Professor Dr. R. Seeliger in Greifswald, Loitzerstr. 43/44.



Inhalt.

Das Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik erscheint vierteljährlich. 4 Hefte bilden einen Jahresband zum Preise von 60 Mark für das Inland und nach dem jeweiligen Valutastande für das Ausland. Bezugspreis bei unmittelbarer Zusendung im Inland M. 64.—, im Ausland nach dem jeweiligen Valutastande.

Jahrbuch
der
Radioaktivität und Elektronik

Begründet von Johannes Stark

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (München)

herausgegeben

von

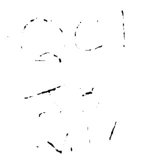
R. Seeliger
Greifswald

Achtzehnter Band

1921

Mit 50 Figuren im Text

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1922



Druck von August Pries in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

18. Band. Jahr 1921. Heft 1.

Zusammenfassender Bericht über luftelektrische Beobachtungen in Seeham (Salzburg) und in Innsbruck.

Von E. v. Schweidler.

(Mit 2 Figuren.)

Einleitung.

Der vorliegende Bericht gibt eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse luftelektrischer Beobachtungen, die ich teils in Seeham in den Sommerferien der Jahre 1908 bis 1920, teils im Physikalischen Institut der Universität Innsbruck in den Jahren 1911/12 bis 1919/20 angestellt habe.

Beobachtet wurde in Seeham die Leitfähigkeit der atmosphärischen Luft (zeitweise auch mit einer Registrieranordnung), die Feldstärke und der vertikale Leitungsstrom, ferner die Ionisierung in geschlossenen Gefäßen mit Anordnungen, die entweder ein angenähertes Maß für den Gehalt der Atmosphäre selbst an radioaktiven Stoffen gaben oder die Größe der durchdringenden Strahlung betrafen. Die Errichtung einer luftelektrischen Station in Seeham wurde mir ermöglicht durch eine Subvention der Akademie der Wissenschaften in Wien; in deren Sitzungsberichten sind auch drei (im folgenden kurz mit Mitt. I, II, III bezeichnete) Mitteilungen erschienen, die beziehungsweise die Messungen von Leitfähigkeit, Feldstärke und Vertikalstrom in den Jahren 1908 bis 1915 (Mitt. I [1]), von Ionisierung in geschlossenen Gefäßen für denselben Zeitraum (Mitt. II [2]) und die gesamten Messungen der Jahre 1916 bis 1920 (Mitt. III [3]) enthalten. Für Detailfragen, deren Be-

1) Wien. Ber., Abt. IIa, **125**, 997, 1916.
2) Wien. Ber., Abt. IIa, **126**, 1009, 1917.
3) Wien. Ber., Abt. IIa, **129**, 919, 1920.

handlung hier zu weit führen würde, sei gleich ein für allemal auf diese Mitteilungen verwiesen.

Die Beobachtungen in Innsbruck betreffen die Ionisierung in geschlossenenen Gefäßen, gemessen mit denselben Versuchsanordnungen wie in Seeham; über ihre Ergebnisse wird hier zum erstenmal berichtet. Messungen über Leitfähigkeit in Zimmern und Kellerräumen, teilweise im Zusammenhang mit physiologischen Fragen stehend, sind noch nicht abgeschlossen und daher hier nicht behandelt.

Gemeinsam ist der Bearbeitung der beiden Versuchsreihen in Seeham und in Innsbruck, daß sie den täglichen Gang sowie die Beziehung zu meteorologischen Begleitumständen in den Vordergrund stellt. Ich bin mir vollkommen bewußt, daß empirisch gefundene Gesetzmäßigkeiten solcher Art nur auf eine primitive Vorstufe der Erkenntnis allgemeiner Gesetzmäßigkeiten führen, und daß eine schablonenmäßige Beobachtungstätigkeit, die ausschließlich von diesen Gesichtspunkten ausgeht, auf die Dauer unfruchtbar wird, ja unter Umständen hemmend wirken kann, weil — vielleicht nur lokal bedingte — Eigenheiten eines bestimmten Beobachtungsortes, der zufällig ausgedehnte Messungsreihen liefert, dadurch eine unverhältnismäßige Bedeutung erlangen. Andererseits sind Gesetzmäßigkeiten der genannten Art oft ein wertvoller Anhaltspunkt für Hypothesen, die viel tiefer in das allgemeine geophysikalische Problem eindringen. Leider hat mich jahrzehntelange Beschäftigung mit der Luftelektrizität zu der pessimistischen Auffassung geführt, daß wir tatsächlich noch auf einer solchen Vorstufe stehen und bei der Ausarbeitung brauchbarer Hypothesen zum Teil von den Ergebnissen einer derartigen Statistik abhängig sind.

Immerhin ist der Gesichtskreis theoretisch soweit aufgehellt, daß wir vielfach Wesentliches und Unwesentliches, Primäres und Sekundäres zu unterscheiden vermögen. So ist es bereits heute offensichtlich, daß z. B. der Versuch für den zeitlichen Verlauf des Potentialgefälles (regelmäßige Perioden, Einwirkung der Wetterlage) einfache Gesetze zu finden — ein Versuch, der lange Zeit das Um und Auf der luftelektrischen Forschung bildete — eine undankbare Aufgabe ist. Denn die Feldstärke ist eine sekundäre luftelektrische Größe, deren Wert bedingt ist erstens durch den Ionisationszustand der Atmosphäre und zweitens durch den Vertikalstrom, entsprechend der Bedingung, daß das Produkt Leitfähigkeit $\times$ Feldstärke eben die vorgegebene Stromdichte liefere. Dabei ist die Leitfähigkeit selbst wieder bedingt durch das Gleichgewicht zwischen ionenzeugenden und ionenvernichtenden

Prozessen und die Stromstärke ist durch uns derzeit noch gänzlich unbekannte Vorgänge bestimmt. Es sind also mindestens drei sozusagen unabhängige Variable, deren Beeinflussung durch allgemein kosmische oder lokale meteorologische Verhältnisse erst den komplizierten Verlauf der abhängigen Variablen „Feldstärke" bestimmt.

Den Ionisationszustand und den Vertikalstrom als vorläufige Grundvariable zu betrachten, war daher ein Leitgedanke bei den hier mitgeteilten Beobachtungen.

A. Beobachtungen in Seeham.

1. Der Beobachtungsort.

Das Dorf Seeham liegt unter 47° 58′ n. Br. und 13° 5′ ö. L. von Gr. in einer Seehöhe von etwa 500 bis 510 m im Alpenvorland des nördlichen Teiles von Salzburg am Westufer des Obertrumersees. Dieser — etwa 5 km lang, 1 bis $1^1/_2$ km breit, Seehöhe des Spiegels 500 m — ist der größte der drei zusammenhängenden Seen, die als die „Mattseen" bezeichnet werden und in dem süd—nördlich verlaufenden Mattigtale liegen. Die im Westen und Osten des Tales sanft ansteigenden Berge (Haunsberg, Buchberg, Tannberg) erheben sich bis zu rund 800 m Seehöhe. Der im wesentlichen aus Glazialschotter bestehende Boden, aus dem nur stellenweise Riffe aus Nummulitenkalk und die Kuppen der oben genannten Flyschberge hervorragen, ist teils bewaldet, teils von Äckern, Wiesen und nicht unbeträchtlichen Moorflächen bedeckt. Die Besiedlung — Einzelhöfe und einige Dörfer — ist relativ dünn, Fabriksanlagen mit ihrer für luftelektrische Messungen störenden Rauchentwicklung fehlen vollständig, ebenso ist die Eisenbahn am nächsten Punkte 10 km vom Beobachtungsort entfernt. Auch Staub wird von den wenigen Straßen bei dem regnerischer Sommerklima des nördlichen Alpenvorlandes nur ausnahmsweise erzeugt.

Beobachtungsorte im engeren Sinne des Wortes sind zwei weiterhin kurz als „Landhaus" und „Seewarte" bezeichnete Plätze.

a) Das „Landhaus" liegt etwa 400 m westlich vom Seeufer und etwa 10 m erhöht unweit eines Waldrandes an einem nach Osten abfallenden Hang und bildet das äußerste Haus des Dorfes in der Richtung nach SW. In die Nordostecke des Hauses eingeschnitten, aber noch vom Hausdache überdeckt, liegt die als Beobachtungsort dienende Veranda im ersten Stock, etwa 4,8 m über dem Boden (vgl. Skizze in Fig. 1).

Das über die gestrichelte Linie vorragende Segment ist nicht mehr

überdeckt. Der mit (*Z*) bezeichnete Punkt ist Standort eines Tischchens, auf dem die Leitfähigkeitsmessungen mit dem Elster-Geitelschen Apparat ausgeführt wurden; (*F*) bezeichnet die Stelle, an welche das Elektrometer zur Ermittlung der Feldstärke verschoben wurde (vgl. S. 6); (*R*) die Stelle, an welcher Registrierungen der Leitfähigkeit zeitweise vorgenommen wurden.

b) Die Seewarte wurde aus ökonomischen Gründen — um die Baukosten herabzumindern, ohne allzu beschränkte, den Messungen hinderliche Dimensionen zu erhalten — als Zubau zu einer Boots- und Badehütte aufgeführt. Die Planskizze Fig. 2 zeigt den Grundriß der

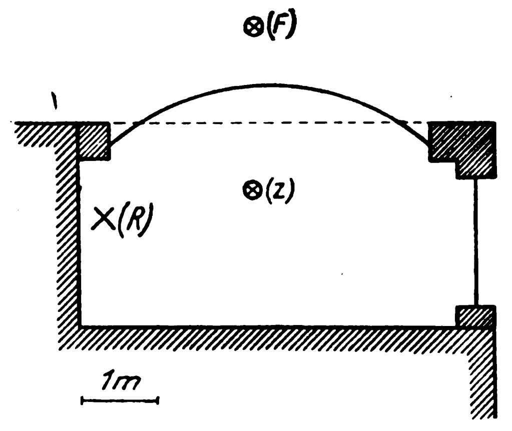


Fig. 1.

ganzen, durchwegs aus Holz erbauten Hütte, die von einem auf Piloten ruhenden Rost getragen wird und mit Schindeln gedeckt ist. Die Entfernung vom Ufer beträgt rund 10 m, die Wassertiefe ist an zwei Stellen der Skizze angegeben. Das Ufer selbst begrenzt eine schwach ansteigende Wiese, auf der nur wenige junge Bäume stehen.

Die stark ausgezogenen Linien der Skizze bezeichnen bis zum Dach reichende geschlossene Bretterwände (mit Jalousiefenstern), die schwach ausgezogenen dagegen innere Scheidewände, die nur 2 m hoch vom Boden der Hütte hinaufreichen; die gestrichelten Linien endlich deuten an, daß hier die Seitenwand ganz fehlt (bis auf die Trägerpfosten des Dachstuhles) oder durch ein nur zirka 1 m hohes Geländer ersetzt ist.

Die Station bildet die südliche Hälfte dieser Hütte; sie besteht aus dem Verbindungsgange *G*, dem 2×2 m Bodenfläche einnehmenden

Beobachtungsraume B I und dem nach zwei Seiten (S und E) offenen Raume B II, der für solche Messungen bestimmt ist, die Schutz vor dem Erdfelde durch Überdachung und zugleich möglichst unbehinderte Luftzirkulation erfordern. Aus diesem Raume führt eine Treppenleiter L zu einer Falltür im Dache, durch die man auf eine parallel dem annähernd nord—südlich verlaufenden Dachfirst auf der Ostseite aufgesetzten Plattform gelangt; derzeit ist auf ihr ein Regenmesser aufgestellt. Die mit R bezeichnete Stelle im Raume B I ist der Stand-

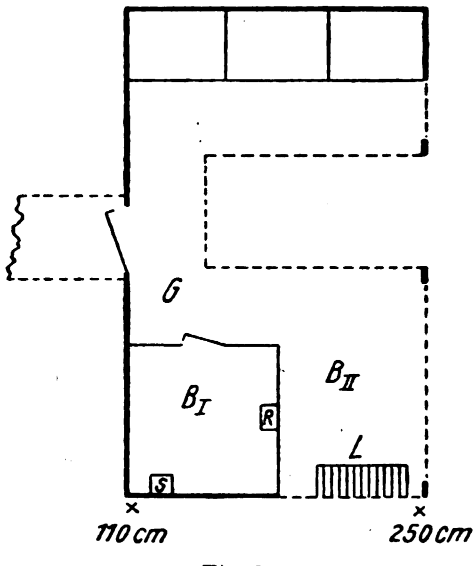


Fig. 2.

platz des Registrierelektrometers; in der Mitte des Raumes B II wurden zeitweise Vergleichsmessungen mit jenem Apparat angestellt, der im allgemeinen im „Landhaus", Punkt (Z), verwendet wurde; S bezeichnet den Standort der Apparate zur Messung der Ionisierung in geschlossenen Gefäßen.

2. Die Beobachtungsmethoden und Apparate.

a) Leitfähigkeit.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurde ein Elster-Geitelscher Zerstreuungsapparat verwendet, und zwar mit freistehendem Zerstreuungskörper, ohne Schutzzylinder; die Stiellänge — vom Blättchenträger an gerechnet — betrug 25 cm, die Dimensionen des

zylindrischen Zerstreuungskörpers waren: Höhe 10 cm, Durchmesser 5 cm. Es wurde durch alle Jahrgänge mit dem gleichen Apparat nach dem gleichen Schema beobachtet, so daß die Messungen unter sich streng vergleichbar sind: aus der — in Minuten ausgedrückten — Entladungszeit für ein bestimmtes Intervall (von 28 Skalenteilen auf 20 herab) wurde mittels einer zeitweise kontrollierten Eichungstabelle des Elektrometers (dessen Blättchen zufällig seit 1902 unbeschädigt erhalten blieben) der Ausdruck

$$Z_{\mp} = 10^3 \cdot \frac{1}{V_{\mp}} \cdot \frac{d V_{\mp}}{dt}$$

berechnet, also der Ladungsverlust in Promille in der Minute. Der mittlere Beobachtungsfehler einer Einzelmessung beträgt nach langjähriger Erfahrung bei Radioaktivitätsmessungen mittels des gleichen Apparats etwa 2 Proz.

Messungen, die in Mitt. I, S. 1001/1003 ausführlich besprochen sind, lieferten den Wert $2{,}58 \cdot 10^{-6}$ als Reduktionsfaktor zur Umrechnung in absolute elektrostatische Einheiten, d. h. es ist $\lambda_{\pm} = 2{,}58 \cdot 10^{-6} \cdot Z_{\mp}$, bzw. $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$. Λ und $q = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}$ wurden in die Urtabellen eingetragen.

Bei der Registrierung der Leitfähigkeit wurde ein Benndorfsches Elektrometer verwendet; der mit ihm verbundene Zerstreuungskörper wurde kurz nach Beginn einer Stunde automatisch negativ geladen, dann isoliert und durch $^3/_4$ Stunden sich selbst überlassen, dann wieder durch einen automatischen Kontakt für einige Minuten geerdet und hierauf neuerlich negativ geladen. Aus den Registrierkurven für den Ladungsverlust während der $^3/_4$stündigen „Expositionszeit" wurde zunächst der analog wie oben definierte Wert Z_r berechnet und als Stundenmittel für das ganze 1stündige Intervall eingesetzt. Vergleichsmessungen mit dem Elster-Geitelschen Apparat lieferten einen empirischen Wert des Reduktionsfaktors zur Umrechnung in absolute Einheiten. Eine genaue Beschreibung der Registrierung ist an der unten genannten Stelle[1]) gegeben.

b) Feldstärke.

Unmittelbar nach jeder Zerstreuungsmessung wurde der noch geladene Apparat von seinem gegen das Erdfeld geschützten Standorte (Z) — vgl. Fig. 1 — an eine wenige Meter entfernte, dem Erdfeld ex-

1) E. v. Schweidler, Wien. Ber., Abt. IIa, **119**, 1844/1848, 1910.

ponierte Stelle (F) gebracht und die eintretende Potentialänderung (positiven Vorzeichens bei normaler Feldrichtung) beobachtet; aus den den beiden Zerstreuungsmessungen sich anschließenden Ablesungen wurde sofort das Mittel gebildet. Aus 15 Messungen des Potentialgefälles, die an einem wolkenlosen Tag an einem etwa 200 m entfernten Platz auf ebenem, freiem Felde (Acker) mittels Flammenkollektors und Lutzschen Saitenelektrometers genau gleichzeitig mit oben erwähnten Relativbestimmungen vorgenommen wurden, konnte ein Reduktionsfaktor zur Umrechnung der Relativwerte in $\frac{\text{Volt}}{\text{Meter}}$ abgeleitet werden. Die so erhaltenen, mit F bezeichneten Größen wurden in die Urtabellen eingetragen.

Im September 1919 wurde in Seeham ein Starkstromnetz für elektrische Beleuchtung errichtet (230 voltiger Wechselstrom) und das Landhaus daran angeschlossen. Leider mußte die Zuführung ins Haus nahe der Beobachtungsstelle erfolgen, etwa 2 m seitlich und 2 m oberhalb der Stelle (F) in der Planskizze. Das elektrische Feld ist hierdurch merklich beeinflußt (erniedrigt); bisher ließ sich aber der Betrag nicht ermitteln, da eine Neubestimmung des Faktors zur Reduktion auf die Ebene durch Simultanmessungen im Landhaus und auf freiem Felde mangels eines zweiten Beobachters noch nicht durchgeführt werden konnte.

c) Vertikaler Leitungsstrom.

Die Dichte des vertikalen Leitungsstromes wurde berechnet nach der Formel $i = A \cdot \frac{F}{3 \cdot 10^4}$ und die Einzelwerte in die Urtabellen eingetragen.

d) Ionisierung in geschlossenen Gefäßen.

Um die Wirkung der von der Umgebung ausgehenden durchdringenden Strahlung von der Wirkung der in der Luft enthaltenen Radioelemente zu trennen, wurden zwei verschiedene Anordnungen verwendet: ein Gefäß, das jedesmal vor Beginn der Messung frisch gelüftet wurde (Apparat I) und ein dauernd luftdicht verschlossenes Gefäß (Apparat II).

Apparat I bestand aus einem Wulfschen Zweifadenelektrometer und einem zylindrischen Ionisationsgefäß aus *Zn*-Blech von 14,7 l Inhalt; die stabförmige Innenelektrode war unmittelbar auf das Elektrometer aufgesetzt. Das *Zn*-Gefäß war leicht abnehmbar und konnte nach Entfernung eines Deckels gründlich gelüftet werden. Wie aus

Versuchen von R. Zlatarovic[1]) hervorgeht, kann in diesem Fall der Überschuß Δq der jeweilig beobachteten Ionisierungsstärke q über den Minimalwert $q_{\text{min.}}$, der innerhalb einer längeren Messungsreihe beobachtet wird, mit großer Annäherung als Maß der in der Luft enthaltenen Emanationsmenge betrachtet werden. Aus der von Curie und Laborde gegebenen Formel für die Randkorrektion und dem derzeit besten Werte für die ionisierende Wirkung der *RaEm* berechnet sich für den hier verwendeten Apparat, daß dem Überschuß $\Delta q = 1\ \text{cm}^{-3}\,\text{sec}^{-1}$ ein Emanationsgehalt von rund $0{,}9 \cdot 10^{-16}\,Cu \cdot \text{cm}^{-3}$ entspricht. In der Mitt. II besprochene ältere unvollkommenere Versuchsanordnungen (dort mit App. Ia und Ib bezeichnet) sind hier unberücksichtigt geblieben.

Der Apparat II zur Messung der durchdringenden Strahlung war eines der bekannten speziell zu diesem Zweck konstruierten Gammastrahlenelektrometer nach Wulf. Leider besaß der Apparat (ältere Type mit Kupfergefäß) eine beträchtliche Eigenaktivität und verunglückte im Jahre 1914 bei einer Unterwassermessung.

3. Die Ergebnisse.

a) Das Gesamtmittel.

In den Jahren 1908 bis 1920, und zwar in den Monaten Juli, August, September und zeitweise in der ersten Hälfte des Oktobers wurden im „Landhaus“ an der S. 8 besprochenen Stelle Messungen der Leitfähigkeit, der Feldstärke und des Vertikalstromes ausgeführt. Die Beobachtungstermine waren — nach MEZ. bei Zählung von Mitternacht = 0 h an — 7 h, 15 h und 20 h (genauer 19 h in den Jahren 1908 bis 1916 und 21 h in den Jahren 1917 bis 1920). Nicht berücksichtigt wurden Messungen, bei denen die Feldstärke negativ war (dies erfolgte im ganzen bei 272 Messungen, d. i. rund 9 Proz. der Gesamtzahl, und zwar 89 mal beim Morgen-, 110 mal beim Nachmittag- und 73 mal beim Abendtermin); ferner solche, bei denen F normales Vorzeichen, aber abnorm große oder kleine Werte besaß, oder bei denen die Leitfähigkeit infolge lokaler Rauchentwicklung stark herabgesetzt war. Nach Abzug dieser „gestörten“ Werte verblieben 2646 Messungen an 1038 Tagen. Sie sind enthalten in der folgenden Tabelle, welche angibt: (n) = Zahl der Beobachtungstage, $10^6 \cdot \Lambda$ in elektrostatischen Einheiten, $q = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}$, F in Volt pro Meter und $10^7 \cdot i$ in elektrostatischen Einheiten pro cm².

1) R. Zlatarovic, Wien. Ber., Abt. IIa, **129**, 59, 1920.

Jahr	(n)	$10^6 \cdot A$				q				F				$10^7 \cdot i$			
		7 h	15 h	20 h	T. M.	7 h	15 h	20 h	T. M.	7 h	15 h	20 h	T. M.	7 h	15 h	20 h	T. M.
1908	(48)	237	257	208	234	1,08	1,07	1,12	1,09	85	87	87	86	6,7	7,5	6,0	6,7
1909	(81)	297	311	276	295	1,06	1,03	1,07	1,05	91	81	87	86	9,0	8,4	8,2	8,5
1910	(64)	278	278	228	291	1,06	1,02	1,05	1,04	103	97	116	105	9,6	8,9	8,7	9,1
1911	(48)	261	248	223	244	1,01	1,01	1,01	1,01	71	83	80	78	6,2	6,9	5,9	6,3
1912	(52)	212	242	208	221	1,02	1,00	1,01	1,01	95	96	98	96	6,3	7,0	5,9	6,4
1913	(59)	212	246	230	229	1,03	1,01	1,04	1,03	109	88	106	101	8,0	7,3	7,9	7,7
1914	(74)	287	261	236	261	1,00	1,00	1,01	1,00	83	80	88	84	7,4	6,7	6,7	6,9
1915	(84)	249	258	225	244	1,00	0,98	1,03	1,00	86	76	78	80	6,5	6,4	5,5	6,1
1916	(99)	270	272	244	262	1,04	0,98	1,05	1,02	89	82	84	85	7,3	7,2	6,4	7,0
1917	(104)	301	293	298	297	1,00	0,99	1,04	1,01	82	80	71	78	7,9	7,5	6,7	7,4
1918	(119)	296	280	263	279	1,02	1,00	1,02	1,01	90	87	75	84	7,6	7,6	6,4	7,2
1919	(103)	288	273	261	274	1,03	1,00	1,03	1,02	68	70	59	66	6,3	6,2	5,1	5,9
1920	(103)	295	275	274	281	1,01	0,96	0,98	0,98	53	55	53	54	5,2	5,0	4,6	4,9
Haupt-Mittel	(1038)	**268,3**	**272,1**	**250,4**	**268,6**	**1,025**	**0,999**	**1,032**	**1,019**	**83,5**	**80,0**	**80,0**	**81,2**	**7,21**	**7,05**	**6,37**	**6,88**
1908/19	(935)	—	—	—	—	—	—	—	—	**86,9**	**82,8**	**88,0**	**84,2**	**7,48**	**7,28**	**6,57**	**7,09**

Die innerhalb der ganzen Periode beobachteten Maxima und Minima waren:

bei Λ:	Max. = 570,	Min. = 105,
„ F:	„ = 260,	„ = 20,
„ i:	„ = 15,	„ = 1,5.

Die Mittel der einzelnen Jahre zeigen noch beträchtliche Unterschiede; besonders kleine Werte der Leitfähigkeit besitzt das Jahr 1912 (das Jahr der großen atmosphärischen Störung) und das folgende. Feldstärke und Strom sind in den letzten beiden Jahren stark herabgesetzt, im Jahr 1920 vor allem durch den S. 7 erwähnten Einfluß der neuen Starkstromleitung, im Jahr 1919 aus unbekannter Ursache (vgl. Mitt. III, S. 921). Für F und i sind daher auch Mittelwerte mit Ausschluß des Jahres 1920 berechnet.

Bei unserer gänzlichen Unkenntnis der Vorgänge, welche den Vertikalstrom erzeugen, ist es theoretisch nicht vorauszusagen, ob die Größe i von der Leitfähigkeit Λ ganz unabhängig oder von ihr mitbedingt ist. Das erstere wäre der Fall, wenn der primäre „Gegenstrom", der negative Ladungen zur Erde und positive in die höchsten Luftschichten schafft, gleichmäßig über die Erdoberfläche verteilt wäre und der vertikale Leitungsstrom sich an jeder Stelle mit ihm ins Gleichgewicht setzen würde. Das zweite wäre der Fall, wenn der Gegenstrom bei ungleichmäßiger Verteilung eine im ganzen konstante Potentialdifferenz zwischen der Erde und den hohen gut leitenden Luftschichten schaffen würde und der Vertikalstrom durch diese Potentialdifferenz und durch die mittlere Leitfähigkeit der Luftsäule über dem Beobachtungsorte bestimmt wäre; diesfalls wäre im Mittel bei erhöhter oder erniedrigter Leitfähigkeit der unteren Schichten auch eine gleichsinnige Änderung des Stromes zu erwarten.

Um einen Anhaltspunkt für die Entscheidung dieser Frage zu gewinnen, wurde folgende ganz grobe Statistik aufgestellt; es wurde durch Auszählen der Resultate in den Urtabellen (für den Zeitraum 1908 bis 1919) gefunden:

Λ übernormal in 51,0 Proz. aller Fälle; i übernormal in 41,9 Proz.,
Λ unternormal in 49,0 „ „ „ i unternormal in 58,1 „

Während also die Abweichungen der Leitfähigkeit vom Mittelwert symmetrisch verteilt sind, sind beim Strom die negativen Abweichungen häufiger als die (selteneren aber größeren) positiven. Bei gänzlicher Unabhängigkeit der beiden Größen Λ und i wäre daher für das Zusammentreffen der unten angeführten Kombinationen die relative Häufig-

keit durch das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten gegeben (Kolumne „berechnet“); die Kolumne „beobachtet“ gibt die auf Grund der Auszählung erhaltenen Werte.

A übernormal, i übernormal:
relat. Häufigkeit ber. 21,4 Proz.; beob. 27,0 Proz.;
A übernormal, i unternormal:
relat. Häufigkeit ber. 29,6 Proz.; beob. 24,1 Proz.;
A unternormal, i übernormal:
relat. Häufigkeit ber. 20,5 Proz.; beob. 14,9 Proz.;
A unternormal, i unternormal:
relat. Häufigkeit ber. 28,5 Proz.; beob. 34,0 Proz.

Gleichsinnige Abweichungen sind also tatsächlich um je 5,5 Proz. häufiger als berechnet, ungleichsinnige um ebensoviel seltener. Dies deutet darauf hin, daß die zweite der oben genannten Auffassungen mindestens teilweise das Richtige trifft.

Die Registrierung erstreckte sich bloß auf die positive Leitfähigkeit λ_+. Es wurde gefunden für das Tagesmittel von $10^6 \lambda_+$ in elektrostatischen Einheiten:

Landhaus			Seewarte		
1913	(62)	125,1	1911	(62)	104,3
1914	(61)	136,1	1912	(49)	83,4
Hauptmittel	(123)	130,5	1913	(82)	87,6
			Hauptmittel	(193)	89,8

Die Leitfähigkeit ist also in der „Seewarte“ (über Wasser) beträchtlich kleiner als im „Landhaus“; bei gelegentlichen Messungen mittels des Elster-Geitelschen Apparats zeigte sich auch, daß in der Seewarte $q = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}$ merklich erhöht ist, nämlich auf 1,10 (gegen 1,02 im Landhaus), ohne daß dies auf geringeren Schutz des Beobachtungsplatzes gegen das Erdfeld zurückführbar wäre.

Ionisation in geschlossenen Gefäßen.

Im jedesmal gelüfteten Gefäß I ergaben sich für die Differenz Δq (siehe S. 8), also für jenen Betrag, der dem Emanationsgehalt der Luft annähernd proportional ist, folgende Mittelwerte:

	Jahr	(*n*)	8 h—20 h	20 h—8 h	T. M.
Seewarte	1914	(44)	1,53	1,41	1,47
	1916	(33)	1,10	1,00	1,05
	1917	(80)	1,20	1,76	1,48
	1918	(4)	1,53	0,87	1,20
	Hauptmittel	(161)	1,29	1,49	1,39
Landhaus	1918	(46)	0,94	0,78	0,86

Die beobachteten Maximalwerte sind 4,5 in der Seewarte und 3,5 im Landhaus.

Dem entspricht (vgl. S. 8) ein Emanationsgehalt:

Seewarte: $1{,}25 \cdot 10^{-16} \frac{Cu}{cm^3}$ im Mittel; $4{,}05 \cdot 10^{-16}$ im Maximum,

Landhaus: $0{,}77 \cdot 10^{-16} \frac{Cu}{cm^3}$ im Mittel; $3{,}15 \cdot 10^{-16}$ im Maximum.

Der Wulfsche Apparat zur Messung der durchdringenden Strahlung lieferte für q II in Ionenpaaren pro cm³ und sec:

Seewarte			Landhaus		
Jahr	(*n*)		Jahr	(*n*)	
1911	(34)	26,74	1911	(14)	28,66
1912	(33)	27,95	1912	(32)	28,94
Mittel	(67)	27,34	Mittel	(46)	28,85

Einige Messungen im Boot in der Mitte des Sees ergaben gegenüber den unmittelbar vorher und nachher in der Seewarte gemessenen Werten eine Verringerung im mittleren Betrag von 0,36.

Vier Unterwassermessungen, bei denen der Apparat 130 cm unter der Oberfläche war, lieferten gegen die Seewarte eine mittlere Verringerung von 1,55 Einheiten. In dieser Tiefe ist nach dem derzeit anzunehmenden Absorptionskoeffizienten der von oben kommenden sehr durchdringenden Strahlung (Hessscher Strahlung) deren Betrag auf rund die Hälfte herabgesetzt. Daraus erhält man dann folgende Zusammensetzung:

Eigenstrahlung des Apparats:	$q_0 = 24{,}60$	$cm^{-3} sec^{-1}$
Hesssche Strahlung:	2,38	„
Strahlung der Umgebung (Seewarte):	0,36	„
„ „ „ (Landhaus):	1,87	„

Über die Werte in Innsbruck vgl. S. 19.

b) Der tägliche Gang.

Die drei „Haupttermine" der Tabelle I sind nicht genügend zur Ermittlung des täglichen Ganges; in den Jahren 1908 bis 1912 wurden aber noch zahlreiche Messungen an „überzähligen" Terminen vorgenommen. Die so erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und zwar erstens für das Gesamtmittel (aus allen Beobachtungstagen), und zweitens für „klare Tage" entsprechend der Kategorie VI der Einteilung auf S. 15, als für sicher störungsfreie Tage bezüglich der Feldstärke.

	7 h	9 h	11 h	15 h	19 h	22 h	
$10^6 \cdot \Lambda$	257	253	245	267	229	253	Gesamtmittel (293 Tage)
q	1,043	1,040	1,026	1,026	1,052	1,076	
F	89,0	93,7	88,0	88,8	93,6	93,8	
$10^7 \cdot i$	7,56	8,07	7,10	7,74	6,94	7,94	
$10^6 \cdot \Lambda$	241	252	237	258	216	261	Klare Tage (76 Tage)
q	1,062	1,080	1,018	1,050	1,080	1,075	
F	113,0	113,5	97,2	103,0	106,2	94,0	
$10^7 \cdot i$	8,84	9,60	7,64	8,68	7,54	8,12	

Die Leitfähigkeit zeigt hiernach Maxima nach Mittag und nachts, ein Hauptminimum abends und ein sekundäres vor Mittag, in Übereinstimmung mit den weitergehenden Resultaten der Registrierung. Der Quotient q hat vor Mittag ebenfalls ein Minimum, in den Abend- oder Nachtstunden ein Maximum. Die Feldstärke verläuft entsprechend dem gewöhnlich beobachteten Gang: Doppelwelle mit Maxima vormittags und abends. Der Vertikalstrom besitzt einen ähnlichen täglichen Gang wie die Leitfähigkeit, nur scheint vormittags (9 h) ein sekundäres Maximum aufzutreten.

Die Registrierung liefert für λ_+ den in der folgenden Tabelle dargestellten Gang, wieder für das Gesamtmittel und für die klaren Tage getrennt berechnet.

Der Gang ist in der Seewarte und im Landhaus wesentlich verschieden: hier (in Übereinstimmung mit den oben besprochenen Messungen) eine Doppelwelle, dort in erster Annäherung eine einfache. Die Hauptmaxima in den Morgenstunden und -minima am Abend sind ziemlich gleich gelegen. Über die Ergebnisse einer harmonischen Analyse der Kurven vgl. Mitt. I, S. 1058/1059.

Stunde	Seewarte		Landhaus	
	Gesamtmittel	Klare Tage	Gesamtmittel	Klare Tage
0—1	102	102	140	134
1—2	100	103	146	138
2—3	104	105	149	142
3—4	**108**	**110**	153	**144**
4—5	**108**	108	**155**	**148**
5—6	106	107	148	143
6—7	98	99	135	134
7—8	100	99	127	129
8—9	98	99	131	127
9—10	93	93	126	124
10—11	86	89	118	115
11—12	84	85	115*	113*
12—13	82	83	118	116
13—14	85	86	122	124
14—15	84	87	122	124
15—16	82	85	123	125
16—17	81	84	129	128
17—18	80	80	**129**	**132**
18—19	75	71*	129	127
19—20	74*	71*	116	117
20—21	85	82	111*	102*
21—22	92	93	121	109
22—23	95	98	125	117
23—24	100	98	137	137
Tagesmittel	91,8	92,4	130,2	127,0

Über den täglichen Gang der Ionisierung in Apparat I bzw. des Emanationsgehalts läßt sich der Tabelle auf S. 12 nichts Bestimmtes entnehmen: in der Seewarte sind im Mittel die Nachtwerte größer als die Tageswerte, d. h. der Emanationsgehalt (zur Zeit der Lüftung des Apparats) abends (20 h) größer als morgens (8 h); die — weniger zahlreichen — Messungen im Landhaus ergeben das Umgekehrte. Etwas mehr sagen die Ergebnisse des Jahres 1917 allein aus, bei denen das Tagesintervall in drei Abteilungen zu 4 Stunden (mit jedesmaliger Lüftung dazwischen) unterteilt war. Man erhält dann, auf den Zeitpunkt der Lüftung bezogen für die Differenz Δq I in der Seewarte:

8 h	12 h	16 h	20 h	T. M.
1,67	0,82	1,12	1,76	1,48

Dies entspricht einem deutlich ausgeprägten Minimum am Mittag und einem Maximum in den Abend-, vielleicht auch Nachtstunden, ein Verhalten, das durch die untertags lebhaftere Durchmischung der unteren Luftschichten verständlich wird.

Die durchdringende Strahlung in Apparat II zeigt keinen deutlichen täglichen Gang; die schwache Andeutung eines solchen in der Seewarte ist wahrscheinlich durch Temperatureinflüsse auf das Elektrometer vorgetäuscht (vgl. Mitt. II, S. 1021). Die Mittelwerte sind für die Abweichungen vom Tagesmittel, in Ionenpaaren pro cm³ und sec ausgedrückt:

	(n)	8 h—12 h	12 h—16 h	16 h—20 h
Landhaus . .	(46)	+ 0,07	0,00	— 0,07
Seewarte . .	(67)	+ 0,29	+ 0,01	— 0,30

c) Der Einfluß meteorologischer Faktoren.

Die Beobachtungstage sind nach verschiedenen Merkmalen astronomischer oder meteorologischer Natur in 25 Kategorien eingeteilt worden:

Kategorie I enthält das Gesamtmittel aus allen Beobachtungstagen.

Kategorien II—V entsprechen den Monaten Juli bis Oktober.

Kategorie VI enthält die klaren Tage, das sind solche, an denen höchstens zeitweise der Bewölkungsgrad $^1/_4$ erreicht wurde.

Kategorie VII „Aufheiterungstage“, an denen zwischen Morgen und Abend ein Übergang von Schlechtwetter zu schönem oder höchstens $^1/_2$ bewölktem eintrat.

Kategorie VIII „Trübungstage“, mit umgekehrtem Verlaufe.

Kategorie IX „Schlechtwettertage“ mit anhaltendem oder nur zeitweise aussetzendem Regen.

Kategorie X „Gewittertage“ mit Gewittern zwischen Morgen und Mitternacht.

Kategorie XI „NE-Tage“, das sind solche, an denen ein für die dortige Gegend charakteristischer NE-Wind (genauer ENE mit gelegentlichen Abweichungen bis NNE oder E) herrschte; abgesehen von Wetterlagen, bei denen die allgemeine Luftdruckverteilung (von N nach S gerichteter Gradient) östliche Winde bedingt, wobei dann diese auch nachts über anhalten, tritt er als lokaler Schönwetterwind tagsüber (von etwa 9 h bis 18 h) auf; Ausbleiben an schönen Tagen oder stärkere

Richtungsänderung (bis N oder SE) gilt als ungünstiges Wettervorzeichen.

Die Kategorien XII und XIII, „sichtige“ und „unsichtige“ Tage, sind nach dem Grade der Reinheit der Fernsicht ausgewählt. Je nach der Sichtbarkeit verschiedener Gipfel der nördlichen Kalkalpen in Entfernungen von 18 km (Gaisberg) bis 70 km (Dachstein) wurden sechs Stufen der Sichtigkeit unterschieden; Kategorie XII umfaßt die Stufen 1 und 2, d. i. vollkommen reine Fernsicht oder wenigstens deutliche Sichtbarkeit der 70 km entfernten Berge; Kategorie XIII die Stufen 5 und 6, d. i. starke Trübung der Fernsicht auch auf 18 km Entfernung.

Die Kategorien XIV und XV umfassen die Tage mit „hohem Luftdruck“ und „tiefem Luftdruck“, das sind jene, an denen der mittlere Barometerstand größer als 720 mm oder kleiner als 712 mm war; die Tage mit weniger als ± 4 mm Abweichungen vom Normalwert 716 sind nicht gesondert bearbeitet.

Die Kategorien XVI und XVII, Tage mit „steigendem“ und „fallendem“ Luftdruck, das sind jene, an denen von 7 h bis zur gleichen Stunde des folgenden Tages eine positive oder negative Änderung $\geqq 2{,}5$ mm eintrat. Tage mit kleinerer Änderung oder sich umkehrendem Barometergang sind wieder nicht bearbeitet.

Die Kategorien XVIII und XIX enthalten „warme“ und „kalte“ Tage, das sind jene, an denen das Tagesmittel der Temperatur entweder $> 20^0$ C oder $< 12^0$ C war.

Die Kategorien XX bis XXIII, den vier Mondphasen entsprechend, die keinerlei positives Ergebnis lieferten (vgl. Mitt. I, S. 1066—1069), sind seit 1915 nicht mehr bearbeitet worden und hier nicht mit aufgenommen.

Die Kategorien XXIV und XXV entsprechen Tagen mit großer absoluter Feuchtigkeit $\left(f > 12 \frac{g}{m^3}\right)$, bzw. kleiner Feuchtigkeit $\left(f < 8 \frac{g}{m^3}\right)$.

Eine Zusammenstellung — bloß der Tagesmittel — enthält die folgende Tabelle; in den Mitt. I bis III sind auch die Mittelwerte für die einzelnen Termine berechnet.

Aus diesen Mittelwerten geht hervor:

Auf die Leitfähigkeit hat Einfluß in erster Linie — in bekannter Weise — die Sichtigkeit der Luft, also ein Faktor, der auf die Ionenvernichtung durch Wiedervereinigung und Adsorption, nicht

Kategorie	(n)	$10^6 \cdot \Lambda$	q	F	i	(n)	Δq I
I Gesamtmittel	(1038)	263,6	1,019	81,2	6,88	(162)	1,93
II Juli	(232)	269,4	1,040	83,4	7,40	(30)	2,12
III August	(323)	271,2	1,016	79,2	7,07	(71)	1,95
IV September	(345)	257,7	1,049	82,8	6,66	(61)	1,81
V Oktober	(109)	259,4	1,019	82,3	6,51	—	—
VI Klar	(266)	258,2	1,031	91,8	7,46	(51)	2,36
VII Aufheiter.	(130)	242,9	1,027	84,2	6,60	(24)	1,74
VIII Trübung	(109)	285,2	1,015	76,5	7,15	(19)	2,21
IX Schlechtwetter	(128)	285,4	0,996	67,8	6,61	(21)	1,30
X Gewitter	(219)	282,4	1,018	77,4	7,10	(40)	2,11
XI NE-Wind	(199)	248,2	1,038	100,7	7,96	(32)	2,26
XII Sichtig	(114)	298,1	1,033	80,5	7,83	(20)	1,73
XIII Unsichtig	(191)	222,7	1,017	83,7	6,15	(31)	2,08
XIV B hoch	(287)	237,3	1,025	86,9	6,83	(57)	2,02
XV B tief	(74)	284,5	1,028	76,4	7,19	(14)	1,21
XVI B steigend	(163)	267,1	1,020	73,4	6,34	(24)	1,29
XVII B fallend	(172)	257,3	1,032	90,8	7,69	(30)	2,18
XVIII Warm	(159)	282,4	1,011	78,5	7,29	(32)	2,43
XIX Kalt	(213)	234,2	1,027	85,7	6,14	(18)	0,77
XX bis XXIII	—	—	—	—	—	—	—
XXIV Feucht	(119)	304,8	1,009	73,6	7,20	(59)	2,09
XXV Trocken	(141)	230,4	1,042	88,8	6,36	(28)	1,19

auf die Ionenerzeugung wirkt; es ist im Gegenteil bei sichtigem Wetter (Kat. XII) die Ionisierungsstärke kleiner als bei unsichtigem (Kat. XIII).

Ebenbürtig als wirksame Faktoren sind Temperatur und absolute Feuchtigkeit (XVIII, XIX, XXIV, XXV), wobei hohen Werten dieser Größen auch erhöhte Leitfähigkeit entspricht und umgekehrt; ebenso der Luftdruck (XIV, XV), wobei gleichfalls die Leitfähigkeit sich mit diesem gleichsinnig ändert. Der Gang des Luftdruckes (XVI, XVII) ist von geringer Bedeutung; im Gegensatz zu einer naheliegenden Annahme ist sogar bei fallendem Druck (Austreten ionisierter Bodenluft) die Leitfähigkeit kleiner als bei steigendem. Wahrscheinlich liegt hier wieder ein Einfluß der Wetterlage auf die Ionenadsorption vor, derart, daß antizyklonaler Wetterlage eine große Zahl von Adsorptionskernen entspricht und umgekehrt.

Tage mit Wetterumschlag zum Schlechten (VIII) und die großenteils mit ihnen zusammenfallenden Gewittertage (X), ferner ausgesprochene Schlechtwettertage (IX) haben übernormale, Schönwettertage (VI) und besonders die „Aufheiterungstage“ (VII) unternormale Leitfähigkeit. Der jährliche Gang ist innerhalb der wenigen Beobachtungsmonate nicht deutlich erkennbar.

Der Vertikalstrom wird durch Sichtigkeit, Temperatur, abs. Feuchtigkeit und Luftdruck im selben Sinne beeinflußt wie die Leitfähigkeit; er reagiert aber auch auf den Gang des Luftdruckes: groß bei fallendem, klein bei steigendem Druck. Schönwetter erhöht den Stromwert, ebenso bemerkenswert stark der NE-Wind (XI), beides im Gegensatz zur Leitfähigkeit. Im jährlichen Gang ist ein merkliches Absinken vom Sommer zum Herbst erkennbar. Im ganzen ist bei der Teilung in Kategorien eine gleichsinnige Beeinflussung von Leitfähigkeit und Strom überwiegend, entsprechend den S. 11 erwähnten Resultaten.

Die Ionisierungsstärke infolge der Radioaktivität der Atmosphäre wird in leicht erklärlicher Weise ebenfalls durch Temperatur, Feuchtigkeit sowie Luftdruck im gleichen Sinne beeinflußt wie Leitfähigkeit und Strom, ferner durch den Gang des Druckes, wobei fallendem Druck erhöhter Emanationsgehalt entspricht. Niederschläge (VII und IX) wirken stark erniedrigend, NE-Wind und Schönwetter erhöhend. Es ist also der Parallelismus von Ionisierung und Strom noch deutlicher als der von Ionisierung und Leitfähigkeit; bloß die Sichtigkeit erniedrigt im Gegensatz hierzu die Ionisierung.

Die durchdringende Strahlung (q II) ergab keinen bemerkens-

werten Zusammenhang mit meteorologischen Faktoren (vgl. Mitt. I, S. 1022—1024) und ist daher hier nicht behandelt.

B. Beobachtungen in Innsbruck.

Der Beobachtungsort ist ein Raum des Physikalischen Instituts der Universität, von dem stärkere radioaktive Präparate stets ferngehalten worden waren. Die Methoden und Apparate sind im allgemeinen dieselben wie auf S. 7/8 beschrieben; nur wurde als notdürftiger Ersatz für App. II noch ein als App. III bezeichneter verwendet, bestehend aus einem gewöhnlichen Wulfschen Zweifadenelektrometer und einem *Zn*-Blechzylinder mit Innenelektrode, der möglichst — aber natürlich nicht vollkommen — dicht geschlossen gehalten wurde.

Bei den Messungen mit App. I sind unterschieden solche, wo die Lüftung vor jeder Messung außerhalb des geöffneten Fensters erfolgte, also der Apparat mit Freiluft gefüllt wurde (als F gekennzeichnet), und solche (Z), wo die Lüftung innerhalb des Zimmers bei geschlossenen Fenstern erfolgte.

a) Gesamtmittel (in Ionenpaaren pro cm^3 und sec).

$\Delta q(F)$:	(339),	Mittel = 3,80,	Max. = 13,6,	Min. = 0,
$\Delta q(Z)$:	(241),	„ = 11,68,	„ = 26,7,	„ = 2,8,
$q\,\text{II} - q_0\,\text{II}$:	(219),	„ = 12,53,	—	—
$q\,\text{III} - q_0\,\text{III}$:	(55),	„ = 12,29,	—	—

Die Ionisierung in gelüfteten Gefäßen ist also in Innsbruck größer als in Seeham, und für Zimmerluft wieder bedeutend größer als für Freiluft. Man erhält (vgl. S. 8) für den Emanationsgehalt:

$$\text{Freiluft: Mittel} = 3{,}4 \cdot 10^{-16} \frac{Cu}{cm^3}; \text{ Max.} = 12{,}2; \text{ Min.} = 0,$$

$$\text{Zimmerluft: Mittel} = 10{,}5 \cdot 10^{-16} \frac{Cu}{cm^3}; \text{ Max.} = 24{,}0; \text{ Min.} = 2{,}5.$$

Nach den Messungen von R. Zlatarovic[1]) ist der Mittelwert für Freiluft in Innsbruck $4{,}3 \cdot 10^{-16} \frac{Cu}{cm^3}$, wobei zu bemerken ist, daß diese Messungen im Sommer angestellt wurden, also nach dem aus der Tabelle (S. 20) folgendem jährlichen Gang höher liegen sollen als das hier gefundene Mittel.

1) l. c.

Kategorie	Δq I (F)		Δq I (Z)		q II—q_0 II		q III—q_0 III	
I Gesamtmittel	(339)	3,80	(241)	11,68	(219)	12,53	(55)	12,29
II Herbst	(40)	5,61	(29)	11,81	(60)	11,03	(19)	12,51
III Winter	(97)	4,77	(123)	12,41	(73)	12,21	(36)	12,18
IV Frühjahr	(161)	3,47	(87)	11,25	(84)	13,69	—	
V Klare Tage	(88)	5,35	(61)	13,76	(45)	12,29	(20)	12,32
VI Niederschlag	(67)	3,49	(39)	9,03	(54)	12,39	(11)	11,90
VII Schneedecke	(78)	3,85	(81)	11,02	(35)	12,07	(22)	12,20
VIII Föhn	(53)	4,17	(38)	11,30	(31)	11,69	(10)	12,60
IX B hoch	(70)	5,42	(72)	12,35	(68)	11,88	(22)	12,18
X B tief	(75)	3,86	(32)	9,57	(29)	12,14	(16)	12,20
XI B steigend	(53)	3,59	(46)	9,92	(32)	11,36	(9)	12,25
XII B fallend	(74)	5,02	(49)	11,18	(38)	11,84	(12)	12,48

Die durchdringende Strahlung der Umgebung (Zimmerwände) ist nach beiden Apparaten (II und III) im Mittel 12,4, also ebenfalls bedeutend größer als in Seeham. Nach einigen Messungen mit App. III im Garten des Instituts, etwa 10 m vom Hause entfernt, ist dort die durchdringende Strahlung um etwa 0,8 $cm^{-3} sec^{-1}$ herabgesetzt. Es sind also nicht bloß zufällig die Mauern des Hauses, sondern auch der natürliche Boden in Innsbruck bedeutend stärker aktiv als in Seeham.

b) Der tägliche Gang

wurde nur für q II beobachtet, indem die Messungen über je etwa 3 Stunden vormittags, über Mittag und nachmittags angestellt wurden. Die mittleren Abweichungen vom Tagesmittel sind (wieder in $cm^{-3} sec^{-1}$):

vormitt.	über Mittag	nachm.
+ 0,09	— 0,08	— 0,02

also gegenüber dem Absolutbetrage des Mittelwertes (12,5) zu vernachlässigen.

c) Der Einfluß meteorologischer Faktoren.

Es wurden 12 Kategorien von Tagen unterschieden, die durch die beigefügte Bezeichnung in der Tabelle genügend deutlich charakterisiert sind (B bedeutet den Barometerstand, die eingeklammerten Zahlen die Anzahl der Einzelmessungen).

Für Δq I, bzw. den Emanationsgehalt, findet man ähnliche Beziehungen zu Luftdruck, Luftdruckgang und Niederschlag wie in Seeham. Die Kat. II—IV deuten auf einen merklichen jährlichen Gang hin (extrapolierter Wert für Sommer: Δq I = 4,5).

Die durchdringende Strahlung (q II und q III) läßt keine gesetzmäßige Beziehung erkennen; ob der jährliche Gang von q II reell ist, bleibt zweifelhaft bei Berücksichtigung der abweichenden Resultate mit Apparat III.

Innsbruck, im Februar 1921.

(Eingegangen 1. März 1921.)

Bericht über die Optik kleinster Teilchen mit besonderer Berücksichtigung neuerer experimenteller Forschung.

Von **Marie Anna Schirmann.**

Inhalt.

Literaturverzeichnis.

1. Busch u. Jensen, Tatsachen u. Theorien der atmosphärischen Polarisation, Hamburg 1911; Pernter-Exner, Meteorologische Optik, Wien 1910.
2. Stokes, Trans. Cambr. **9**, 1, 1856.
3. M. Faraday, Phil. Mag. (4), **14**, 401 u. 512, 1857.
4. J. Tyndall, Glaciers of the Alps 1866; Phil. Mag. (4), **37**, 384, 1869.
5. J. W. Strutt, Phil. Mag. (4), **41**, 107 u. 274, 1871; Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5), **12**, 81. 1881.
6. J. L. Soret, Ann. Chim. Phys. (6), **14**, 503, 1888; C. R. **106**, 203, 1888.
7. J. J. Thomson, Recent researches in Electricity and Magnetism, 363, 437, 1893.
8. R. W. Wood, Phil. Mag. (6), **3**, 396, 1902; Phys. Zeitschr. **4**, 338, 1902/03.
9. J. Kossogonoff, Phys. Zeitschr. **4**, 208, 1902/03.
10. F. Ehrenhaft, Drud. Ann. **11**, 489, 1903; Phys. Zeitschr. **5**, 387, 1904.
11. F. Pockels, Phys. Zeitschr. **5**, 152 u. 460, 1904.
12. G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.
13. J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. (A), **203**, 385, 1904; **205**, 237, 1906.
14. L. Lorenz, Wied. Ann. **11**, 70, 1880.
15. W. Betz, Ann. d. Phys. **18**, 590, 1905.

16. N. Galli u. K. Försterling, Göttinger Nachr., math.-phys. Kl. 58, 1911.
17. H. Fritze, Ann. d. Phys. **47**, 763, 1915.
18. R. Gans u. H. Happel, Ann. d. Phys. **29**, 277, 1909.
19. R. Gans, Ann. d. Phys. **37**, 881, 1912; Phys. Zeitschr. **13**, 1185, 1912.
20. F. Ehrenhaft, Phys. Zeitschr. **15**, 592, 1914; **16**, 227, 1915.
21. G. Laski, Phys. Zeitschr. **19**, 369, 1918.
22. E. Norst, Verh. d. D. Phys. Ges. (3), **1**, 68, 1920.
23. G. Laski, Verh. d. D. Phys. Ges. (3), **1**, 89, 1920.
24. F. Tank, Mitteil. d. Phys. Ges. Zürich, 134, 1916.
25. M. A. Schirmann, Ann. d. Phys. **59**, 493, 1919.
26. R. Gans, Ann. d. Phys. **62**, 331, 1920.
27. J. Tyndall, Phil. Mag. (4), **37**, 384, 1869.
28. C. Govi, Phil. Mag. (4), **21**, 157, 1861.
29. R. Rubenson, Mémoire sur la polarisation de la lumière atmosphérique, Upsala, C. A. Leffler, 135, 1864.
30. J. L. Soret, Phil. Mag. (4), **47**, 205, 1874.
31. Abney u. Festing, Proc. Roy. Soc. Lond. **40**, 378, 1886.
32. A. Lampa, Wien. Ber. IIa, **100**, 730, 1891.
33. A. Hurion, C. R. **112**, 1431, 1891.
34. P. Compan, C. R. **128**, 1226, 1899.
35. K. Ångström, Wied. Ann. **36**, 715, 1889.
36. J. Stark, Wied. Ann. **62**, 353, 1897.
37. Crova u. Compan, C. R. **126**, 707, 1898.
38. J. Pernter, Denkschr. d. Wien. Akad. **73**, 301, 1901.
39. J. Barnes, J. Hopk. Un. Cir. **20**, 82, 1901.
40. M. Faraday, Phil. Mag. (4), **14**, 401, 1857; Phil. Trans. **147**, 145, 1857.
41. H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. (4), **10**, 1, 1903.
42. W. Steubing, Ann. d. Phys. **26**, 329, 1908.
43. H. Senftleben u. E. Benedict, Ann. d. Phys. **60**, 297, 1919.
44. H. Siedentopf, Phys. Zeitschr. **6**, 855, 1905.
45. H. Siedentopf, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 1, 1910.
46. D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **46**, 269, 1914.
47. G. Laski, Ann. d. Phys. **53**, 1, 1917.
48. J. Parankiewicz, Phys. Zeitschr. **18**, 567, 1917; Ann. d. Phys. **57**, 489, 1918.
49. M. A. Schirmann, wird demnächst in den Ann. d. Phys. erscheinen.
50. R. Fürth, Wien. Ber. IIa, **127**, 1, 1918.
51. Aragos Werke, übers. v. Hankel **7** u. **10**.
52. R. Threlfall, Phil. Mag. (5), **38**, 446, 1894.
53. F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **11**, 489, 1903.
54. E. Müller, Ann. d. Phys. **24**, 1, 1907.
55. E. Talbot, Phil. Mag. (6), **30**, 459, 1915.
56. F. v. Hauer, Ann. d. Phys. **57**, 145, 1918.
57. F. Isnardi, Ann. d. Phys. **62**, 573, 1920.
58. A. Bock, Wied. Ann. **68**, 674, 1899.
59. H. Siedentopf, Phys. Zeitschr. **8**, 850, 1907.

60. H. Siedentopf, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 621, 1907.
61. A. Kundt, Wied. Ann. 27, 59, 1885; B. Dessau, Wied. Ann. 29, 353, 1886; G. Granquist, K. Vet.-Akad. Förhandl. 10, 575, 1897; F. Kämpf, Ann. d. Phys. 16, 308, 1905; H. Rumpelt, Ann. d. Phys. 28, 621, 1909; C. Bergholm, Ann. d. Phys. 43, 1, 1914.
62. H. Ambronn, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. 48, 613, 1896.
63. H. Ambronn u. Zsigmondy, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. 51, 13, 1899.
64. F. Kirchner u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 15, 573, 1904.
65. R. Gans, Ann. d. Phys. 37, 881, 1912; 47, 270, 1915.
66. R. Gans u. R. Calatroni, Ann. d. Phys. 61, 465, 1920.
67. Perrin, Die Atome, übers. v. Lottermoser, Dresden-Leipzig, 88, 1914.
68. H. Dießelhorst u. H. Freundlich, Phys. Zeitschr. 17, 117, 1916.
69. H. Dießelhorst u. H. Freundlich, Phys. Zeitschr. 16, 419, 1915.
70. M. Majorana, Rend. Acc. dei Lincei 11, 1. sem. 374, 463, 531, 1902; 2. sem. 90, 139, 1902; C. R. 135, 159, 1902; Phys. Zeitschr. 4, 145, 1902/03.
71. A. Schmauss, Ann. d. Phys. 12, 186, 1903.
72. A. Cotton u. H. Mouton, C. R. 142, 203. 1906.
73. P. Zeeman u. C. M. Hoogenboom, Proc. Amsterd. 19. 415, 1916; Phys. Zeitschr. 13, 915, 1912.
74. H. Dießelhorst u. H. Freundlich, Elster-Geitel-Festschrift, 453, 1915.
75. A. Cotton u. H. Mouton, Journ. d. Chim. Phys. 4, 375, 1906.
76. R. Gans u. H. Isnardi. Ann. d. Phys. 52, 179, 1917.
77. C. Bergholm u. Y. Björnståhl, Phys. Zeitschr. 21, 137, 1920.

I. Einleitung.

Es ist ein bekanntes Forschungsprinzip in der Physik, die charakteristischen Wirkungen und Gesetzmäßigkeiten gewisser Vorgänge einer bestimmten Größenordnung an Versuchsobjekten derselben Größenordnung zu studieren und umgekehrt die spezifischen Eigenschaften solcher Probekörper mit Hilfe jener Vorgänge zu ergründen. Diese Arbeitsmethode der wechselseitigen Erforschung verschiedenartiger physikalischer Gebiete war maßgebend bei den berühmten Herzschen Experimenten mit elektrischen Wellen, bei der Laueschen Entdeckung der Röntgenstrahleninterferenzen an Kristallgittern, bei den interessanten Versuchen über den Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie, beim Nachweis der Brownschen Molekularbewegung durch kleinste Körperchen, bei der Feststellung kleinster Elektrizitätsladungen an kleinsten Konduktoren usw. Derselbe fruchtbare Gedanke lag auch der Erforschung der individuellen Eigenschaften von Teilchen, die der Größenordnung nach zwischen die Grenzen der Lichtwellenlängen und

der molekularen Dimensionen fallen, mit Hilfe der Lichtwellen oder der Lichtphänomene mit Hilfe dieser kleinen Störungszentren zugrunde.

Unter der Gesamtheit der physikalischen Erscheinungen, welche auf die Wirkung von Teilchen, die jenseits der Grenze mikroskopischer Auflösbarkeit liegen, kurz, „kleinster“ Teilchen zurückzuführen sind, waren es naturgemäß gerade die optischen Erscheinungen, die schon lange vor der Erfindung des zur Einzelbeobachtung notwendigen Ultramikroskops in den Forschungsbereich der experimentellen Physik disperser Gebilde einbezogen waren; denn die Erforschung der Erscheinungen an kleinsten Teilchen, welche anderen physikalischen Gebieten angehören, z. B. der Mechanik (Fallgesetze), der Thermodynamik (Brownsche Bewegung und Radiometerwirkung), der Elektrizität (Ladungsbestimmungen) und der Strahlung (Lichtdruck), war besonders auf Messungen an einzeln sichtbaren Teilchen angewiesen, wozu bei den optischen Erscheinungen damals keine notwendige Veranlassung vorlag. Auf diese Weise ist es zu verstehen, daß die systematische Registrierung der experimentellen Ergebnisse der Optik trüber Medien — wie man die Suspensionen kleinster Teilchen in durchsichtigen Medien nennt — schon vor der ultramikroskopischen Einzelsichtbarmachung mit Hilfe der theoretischen Erforschung jener Phänomene einen ziemlich großen Fortschritt aufweist, wenngleich die Deutung der einzelnen Phänomene begreiflicherweise den ständigen Wandlungen theoretischer Ansichten unterworfen war.

Mehr Licht in die wesentlichen Ursachen der optischen Erscheinungen kleinster Teilchen wurde erst durch die geniale Erfindung des Ultramikroskops durch Siedentopf und Zsigmondy gebracht, indem sich mit Hilfe der Entwicklung dieser neuen Beobachtungsmethode die Erforschung des Mikrokosmos im einzelnen weit über die Grenzen, die das gewöhnliche Mikroskop der Beobachtung gesetzt hatte, erweitern ließ, also gerade bis ins Gebiet jener Größenordnung, in der sich wegen ihrer Vergleichbarkeit mit der Lichtwellenlänge der Charakter jener Lichterscheinungen am natürlichsten und ausgesprochensten studieren ließ. Wenn auch andererseits die ultramikroskopische Beobachtungsweise bei Dunkelfeldbeleuchtung (intensive Beleuchtung des Teilchens gegen kontrastreichen Hintergrund) und Wahrnehmung durch diffuses Beugungslicht im Gegensatz zur Hellfeldbeleuchtung keinen direkten Aufschluß über die Gestalt jener kleinen sog. ultramikroskopischen Versuchsobjekte zu geben vermag, so ist sie doch durch die bloße Sichtbarmachung der Beugungsbilder derselben schon imstande, gewisse spezifisch optische Merkmale zur Bestimmung der Teilchen, wie Größe

aus der Helligkeit und Farbe, Glanz usw. festzustellen, vermittels welcher die unmittelbare Verfolgung der Beobachtung und gesetzmäßigen Fassung der optischen Erscheinungen von Einzelteilchen an deren Beugungsscheibchen um so aussichtsreicher aufgenommen werden kann. Umgekehrt ist es wieder möglich, aus den optischen Eigenschaften mit Hilfe geeigneter theoretischer Überlegungen Rückschlüsse auf Form, Größe, optische Beschaffenheit und etwaige physikalische und chemische Veränderungen der Einzelteilchen ziehen zu können. Jenseits dieses ultramikroskopischen Gebietes der interessantesten und charakteristischesten Lichtphänomene liegt noch jenes Größengebiet der sog. Amikronen, in welchem sich die optische Forschung wegen der Grenze der Wahrnehmbarkeit der einzelnen seitlich zu wenig Licht ausstrahlenden allerkleinsten Teilchen weiterhin auf die bloße Ermittlung von summarischen optischen Effekten an dispersen Systemen beschränken muß. In dieses Kapitel gehört im weiteren Sinne auch eine Gruppe von optischen Erscheinungen, nämlich die Beugungsphänomene in Gasen (aufgefaßt als Trübung im leeren Raum), die durch das Vorhandensein der Moleküle als diffus zerstreuende Objekte oder durch spontan eintretende Dichteschwankungen infolge der Molekularbewegung und durch eventuelle Richtungsschwankungen infolge Anisotropie gewisser Molekelgattungen hervorgerufen werden. Doch sollen solche Untersuchungen molekulardisperser Systeme — da sie zu weit führen würden — in diesem Bericht keine Aufnahme finden.

Wenn man die Fülle von Erscheinungen, die in den Bereich der Optik kleinster Teilchen fallen, betrachtet, so ist der Vorteil der Methoden der Einzelbeobachtung gegenüber der Gesamtbeobachtung um so augenfälliger, zumal es besonders auf optischem Gebiet aus Gründen, die das Wesen der Erscheinung treffen, auf die strengste Unterscheidung zwischen Primär- und Sekundäreffekten ankommt, ein Umstand, der bei der Methode der Gesamtbeobachtung aus indirekten Schlüssen nur so ungefähr beurteilt werden kann. Aus diesem Grunde soll auch der vorliegende Bericht über die Untersuchungen im speziellen die Optik kleinster Einzelteilchen als wichtigeren und neueren Forschungszweig ausführlicher behandeln als die Optik trüber Medien, die selbst bei Abwesenheit aller störenden Einflüsse stets nur mit einer statistischen Überlagerung von verschiedenen Einzeleffekten rechnen kann.

Ein Überblick über die Einteilung disperser Systeme in Hinblick auf den Aggregatzustand des Dispersionsmittels als Hauptkriterium und der dispersen Phase als sekundäres Einteilungsprinzip zeigt, wie mannigfaltig die Struktur der dauernder optischer Untersuchung zu-

gänglichen Systeme sein kann; da sind z. B. mit festem Dispersionsmittel und fester disperser Phase die Gelatinmetallösungen, die Rubingläser und manche Edelsteine, die eigentlichen kolloidalen Lösungen mit flüssigem Dispersionsmittel und bei Emulsionen flüssiger, bei Suspensionen fester disperser Phase wie die alkoholischen und wäßrigen Quecksilber- und alkoholischen Mastixemulsionen einerseits und die verschiedenen wäßrigen Suspensionen dielektrischer und metallischer Teilchen andererseits, und die feuchten und trockenen Suspensionen in Gasen mit gasförmigem Dispersionsmittel wie die verschiedenartigen Nebel einerseits und Staub- und Rauchsorten andererseits mit flüssiger bzw. fester Phase. Bei der vorhandenen stofflichen Diskontinuität solcher Systeme entstehen beim Durchgang von Lichtwellen vermöge der Verschiedenheit der optischen Konstanten (bei den Dielektrika Brechungsindex, bei den Halbleitern und Leitern Brechungsindex und Absorptionsindex) der suspendierten Teilchen bzw. des umgebenden Mediums einerseits, vermöge der Teilchenform und -dimension andererseits, sehr differenzierte optische Erscheinungen, die in bezug auf Farbe und Polarisationszustand auf die Zerstreuung und Absorption an und in den kleinen Störungszentren zurückzuführen sind.

Wenn wir im Laufe des Entwicklungsganges der experimentellen Forschung auf den Gebieten der einzelnen optischen Erscheinungen, wie der diffus zerstreuten Strahlung, der Polarisation, des Polychroïsmus, der Absorption, der Doppelbrechung und deren spektralen Abhängigkeiten bei den verschiedenen ganzen dispersen Systemen mehreren Fällen begegnen werden, wo das bloße Vorhandensein des Primäreffekts in Frage gestellt ist, sei es etwa veranlaßt durch Konzentrationsänderungen oder Koagulation oder Verdampfung oder Spannungen mechanischen bzw. elektrischen Ursprungs oder andere Ursachen in den Systemen, so kann aus Gründen zu großer Komplizierung der Berichterstattung auf die näheren Umstände der Sekundärwirkungen nicht eingegangen, sondern nur deren wahrscheinlichste Ursache kurz erwähnt werden und zur sichersten Selbstorientierung auf den ausführlicheren Teil des Berichtes über die bis jetzt vorliegenden Arbeiten über Wirkungen einzelner kleinster Teilchen, die also nur primärer Natur sind, verwiesen werden.

Eine sehr interessante Gruppe von Erscheinungen soll auch in diesem Bericht aufgenommen werden, trotzdem diese Phänomene nicht mehr spontan durch die bloße Anwesenheit der kleinsten Teilchen in Erscheinung treten, sondern durch Mitwirkung mechanischer, elektrischer oder magnetischer Strömungen. Das sind die Effekte der

mechanischen, elektrischen und magnetischen Doppelbrechung und des Pleochroismus verschiedener disperser Systeme. Da selbst die Untersuchungen über den elektro-optischen Effekt, soweit sie Kolloide betreffen, in dem in Bd. 16 (1920) dieses Jahrbuches erschienenen Bericht von G. Szivessi über die optischen Wirkungen des elektrischen Feldes nicht behandelt sind, so sollen sie in Hinsicht auf die Bedeutung der Übertragung jener überaus fruchtbaren Forschungsmethode bezüglich des Makrokosmos auf den Mikrokosmos für die Optik kleinster Teilchen an diesem Orte Berücksichtigung finden.

Um über die grundlegenden Gesichtspunkte des Problems, die bei Beurteilung der einzelnen Experimentaluntersuchungen über die Optik kleinster Teilchen (die bisweilen selbst ein Ausfluß der Theorie gewesen sind) maßgebend sein sollen, orientiert zu sein, soll im folgenden Abschnitt II eine kurze Darstellung der theoretischen Fortschritte der Lösungsversuche des Problems der optischen Eigenschaften kleinster Teilchen gegeben werden.

II. Übersicht über die Entwicklung der Theorie der Optik kleinster Teilchen.

Den Anstoß zu einer Theorie der Optik kleinster Teilchen haben die Erfahrungen auf dem Gebiete der Optik der Atmosphäre (die ja ein natürliches trübes Medium ist), nämlich die Beobachtungen der Gesetze der Himmelsstrahlung gegeben, wie die ältesten Theorien (1) in Ansehung der speziellen Anwendung derselben auf atmosphärische Verhältnisse beweisen. Die ersten Erklärungsversuche des optischen Verhaltens der Atmosphäre beruhen auf der Ansicht, daß dieses durch die Reflexions- und Brechungsvorgänge nach den gewöhnlichen Gesetzen der Reflexion und Brechung bestimmt werde. Daneben herrschte die Clausiussche Bläschentheorie und die Brückesche Gemengetheorie, die beide an die Newtonsche Auffassung anknüpfen, daß die Farbe des zerstreuten Lichtes durch die mit Reflexion der Lichtstrahlen an den kleinsten schwebenden Teilchen verbundene Interferenz zustandekomme.

Stokes (2) hat bereits die Erscheinung der blauen Farbe und der Polarisation des von den „Tyndallschen Wolken“ zerstreuten Lichtes auf diffuse Beugung an kleinsten Teilchen zurückgeführt, und Faraday (3) vertrat bereits die Ansicht, daß die Farbe des von kolloidalen Metallösungen und -schichten reflektierten Lichtes in gesetzmäßiger Beziehung zur Größe der suspendierten Teilchen stehen müsse und Tyndall (4) vermutete einen deutlichen Zusammenhang zwischen

den Farben- und Polarisationserscheinungen und der „Kleinheit" der diffundierenden Teilchen sowohl in der Atmosphäre als auch in ähnlicher Weise bei seinen Experimenten in Gasen.

Die erste Theorie, die festen Boden fassen konnte und für die Entwicklung der anderen Theorien grundlegend geworden ist, war die exakte Theorie Lord Rayleighs (5), welcher den wahren Kernpunkt des Problems erfaßte, indem er erkannte, daß von einer „Reflexion" an den Teilchen im gewöhnlichen Sinne nur solange die Rede sein kann, als es sich um Körper handle, deren Dimensionen im Verhältnis zur Wellenlänge groß sind, aber nicht mehr um „kleinste" Teilchen. In diesem Falle verwies er, auf die Grundvorstellungen der Wellentheorie zurückgreifend, auf das Vorhandensein von diffuser Beugung der einfallenden Lichtstrahlen an den kleinsten Teilchen, die nämlich, von Lichtwellen getroffen, wegen ihrer „Kleinheit" selbst wieder zum Ausgangspunkt sekundärer Wellen werden müssen. Allerdings behandelte er dieses Problem bloß für den Fall isolierender Teilchen und zwar noch in den Anschauungen der mechanischen Lichttheorie bei einem Brechungsindex der Teilchen, der kaum größer als 1 ist, für im Vergleich zur Wellenlänge unendlich kleine Teilchen, während später auf dem Boden der elektromagnetischen Lichttheorie bei größeren Brechungsindizes auch für größere und mit der Wellenlänge vergleichbare kugelförmige Teilchen.

Die Resultate waren für unendlich kleine Teilchen das bekannte Rayleighsche Strahlungsgesetz

$$\mathfrak{J} \sim \lambda^{-4},$$

wonach die Strahlungsintensität proportional mit der 4. Potenz der Wellenlänge abnimmt, und die Polarisationsformel für dieses zerstreute Licht

$$P(\gamma) = \frac{\sin^2\gamma}{1+\cos^2\gamma},$$

in der $P(\gamma)$ das Verhältnis der Intensität des in der (durch einfallenden Strahl und Visionsrichtung bestimmten) Visionsebene polarisierten Lichtes zur Intensität des Gesamtlichtes als Funktion des Winkels gegen den einfallenden Strahl bedeutet und eine symmetrische Polarisationskurve mit einem Maximum unter 90° darstellt; ferner die Formel für den Extinktionskoeffizienten der durch Zerstreuung bewirkten Extinktion der direkt hindurchgehenden Strahlen

$$h = \frac{32\pi^3}{3n\lambda^4}(\mu-1)^2,$$

in der n die Zahl der Teilchen in der Volumseinheit und μ den Brechungsindex des durch die trübenden Teilchen modifizierten Mediums für Licht von der Wellenlänge λ bedeutet.

Die Ergebnisse für die größeren Teilchen waren eine gewisse spektrale und partielle maximale Polarisation, begründet durch ein Stumpferwerden des Winkels der Totalpolarisation gegen die Richtung, nech der der einfallende Lichtstrahl fortschreitet, mit Abnehmen der Wellenlänge; und da von der Wellenlängendimension immer nur relativ zur Teilchengröße die Rede sein kann, so gilt dasselbe Gesetz auch bei monochromatischem Licht mit Wachsen der Teilchengröße.

Die Aufgabe, daß man es mit starken Konzentrationen von Teilchen zu tun hat, wurde von Soret (6) durch Heranziehung der sekundären Zerstreuung als Überlagerung der primären mit dem Ergebnis gelöst, daß die seitliche Strahlung stets nur partiell polarisiert sein kann.

Weitergeführt wurde die theoretische Bearbeitung der Optik kleinster Teilchen durch J. J. Thomson (7), welcher den dem Rayleighschen entgegengesetzten Grenzfall unendlich gut leitender, gegen die Wellenlänge sehr kleiner Kügelchen behandelte und neben der schon bekannten Tatsache partieller maximaler Polarisation bei stärkerer Teilchenkonzentration das Resultat erhielt, daß das zerstreute Licht sein Maximum totaler Polarisation nicht wie bei isolierten Teilchen unter 90^0, sondern unter 120^0 gegen den Einfallsstrahl hat.

Trotz der im Verhältnis zur angenäherten Betrachtungsweise ziemlich weittragenden spekulativen Lösungsversuche auf diesem Gebiete waren in der Analogie zwischen experimenteller Erfahrung und Theorie noch so viele Lücken vorhanden, daß man bei Deutung der mannigfachen Färbungen der kolloidalen Metallösungen noch lange zu der Meinung neigte, die betreffenden chemisch definierten Metalle träten im kolloidalen Zustand in mehreren verschieden gefärbten Modifikationen auf.

Später wurde dann von R. W. Wood (8), Kossogonoff (9) und besonders von Ehrenhaft (10) die Meinung vertreten, daß diese Farbenerscheinungen auf optischer Resonanz der unendlich gut leitenden Metallteilchen als Ganze auf die einfallende Welle beruhten und von ihrer Größe, gegenseitigen Entfernung und der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums abhängen.

Gegen diese Auffassung wandte sich Pockels (11) und später Mie (12) mit Hinweis darauf, daß die Annahme der unendlich guten Leitfähigkeit den schnellen Lichtschwingungen gegenüber in diesem Falle nicht zulässig sei, sondern daß man mit einer Leitfähigkeit

rechnen müsse, die dem auf optischem Wege ermittelten Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten des molaren Materials entsprächen.

Maxwell-Garnett (13) zeigte dann, daß sich aus der Lorenzschen (14) Theorie für optisch inhomogene Medien nicht nur die Dispersions- und Absorptionskurven für verschieden konzentrierte kolloidale Metallösungen, sofern die Teilchen gegen die Wellenlänge sehr klein sind, sondern auf dieser Grundlage auch die verschiedenen Farbenerscheinungen solcher kolloidaler Metallösungen bei besonderer Berücksichtigung ihrer Konzentration einwandfrei herleiten lassen.

Nichtsdestoweniger hatten noch viele andere charakteristische Farben- und Polarisationsphänomene an den trüben Medien bisher keine befriedigende Deutung gefunden, so daß sich in diesem Stadium der theoretischen Forschung nochmals die Frage (wenn auch präziser) aufwarf, ob gleich große Teilchen in disperser Phase in verschiedenen allotropen Modifikationen, die im kompakten Zustand nicht vorkommen, auftreten können, also nur verschiedene optische Konstanten haben oder ob sie von der gleichen optischen Beschaffenheit wie das molare Material sind und nur in Größe und Form voneinander verschieden. Wenn auch eine exakte Lösung dieser wichtigen Frage hauptsächlich von Versuchen an Einzelteilchen zu erwarten war, so schien doch eine orientierende Theorie sehr wünschenswert. Da es zweifelhaft ist, ob die optischen Konstanten des molaren Materials auch für die Dimensionen der Teilchen im kolloidalen Zustand noch Geltung haben, so spielt die Frage der Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Schichtdicke eine gewisse Rolle. Diesbezügliche experimentelle Untersuchungen von Betz (15), Galli (16) und Fritze (17) an verschiedenen Metallen ergaben, daß bei Dicken der Schichten von ca. 100 $\mu\mu$ an unabhängig von der Herstellungsart bereits praktische Konstanz des Reflexions- und Absorptionsvermögens eintritt, sie also als „massives Material" zu gelten haben, wogegen bei dünneren Schichten eine gesetzmäßige Beziehung zwischen optischen Konstanten und Schichtdicken vorhanden ist. Diese aus optischen Eigenschaften abgeleitete Definition des „molaren und nichtmolaren Materials" auf ultramikroskopischem Gebiete liegt der weiteren theoretischen Bearbeitung des Problems der Optik kleinster Teilchen insofern nicht zugrunde, als sie für alle Teilchengrößen Konstanz der optischen Konstanten voraussetzt. Doch scheint deren Abhängigkeit von der Teilchendimension bei Größen unter 100 $\mu\mu$ die optischen Phänomene nur dann merklich zu beeinflussen, wenn sie an besondere Dispersionseigenschaften geknüpft ist.

Eine bezüglich der Teilchengrößen verallgemeinerte Theorie der

Beugung von Lichtwellen an ultramikroskopischen Einzelteilchen beliebigen Materials von Kugelform wurde von Mie (12) entwickelt. Bei der Übertragung der Resultate auf trübe Medien verzichtet er von vornherein auf stärkere Konzentrationen und die damit verbundene mehrfache diffuse Zerstreuung, indem er die Gesamtwirkung aller Teilchen als Summe der Wirkung der einzelnen Teilchen ansetzt. Die Hauptergebnisse seiner Theorie liegen in den folgenden Ausdrücken für die seitliche Ausstrahlung und deren Polarisation, und für die Absorption des durchgehenden Lichtes von Einzelteilchen:

$$\text{Seitliche Strahlung} \ldots\ldots R = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_1^\infty {}_\nu \frac{|a_\nu|^2 + |p_\nu|^2}{2\nu + 1}$$

[λ ist die Wellenlänge im umgebenden Medium, a_ν und p_ν die ν-te elektrische bzw. magnetische Partialschwingung, die Funktionen vom komplexen Brechungsindex $N = \nu(1 - ik)$ und vom Radius des Kügelchens a sind.]

$$\text{Polarisation} \ldots\ldots P(\gamma) = \frac{\mathfrak{J}_I - \mathfrak{J}_{II}}{\mathfrak{J}_I + \mathfrak{J}_{II}}; \quad \begin{array}{l} \mathfrak{J}_I = |\mathfrak{a}_1 - (\mathfrak{a}_2 - \mathfrak{p}_1)\cos\gamma|^2 \\ \mathfrak{J}_{II} = |\mathfrak{a}_1 \cos\gamma - \mathfrak{a}_2 \cos 2\gamma + \mathfrak{p}_1|^2 \end{array}$$

[γ ist der Winkel gegen die Richtung des einfallenden Strahls.]

$$\text{Absorption} \ldots\ldots K = \frac{\lambda^2}{2\pi} \mathfrak{J}_m \left(\sum_1^\infty {}_\nu (-1)^{\nu-1} (\mathfrak{a}_\nu - \mathfrak{p}_\nu) \right)$$

[Die Absorption stellt hier die Summe aus der konsumptiven (eigentlichen Absorption in der Kugel) und der konservativen (durch diffuse Ausstrahlung bedingten) Absorption dar.]

Wie eine Diskussion der obigen Formeln zeigt, gewinnt er, neben den bereits bekannten Tatsachen für vollkommen isolierende bzw. vollkommen leitende Kügelchen als Grenzfälle, für absorbierende Teilchen über 100 $\mu\mu$ (speziell Au) folgende neue und überaus bedeutsame Resultate: Während bei der seitlichen Ausstrahlung größerer, fingierter, vollkommen leitender und isolierender Teilchen bloß von einer optischen Resonanz der Teilchen auf bestimmte Wellenlängen in gewissem Sinne die Rede sein kann (wenn auch die Strahlungsmaxima ganz flach sind, so daß das ausgestrahlte Licht ziemlich weiß ist, bloß mit einer schwachen matten Farbentönung je nach der Größe der Kügelchen), so handelt es sich bei der viel stärkeren Ausstrahlung größerer absorbierender (Au) Teilchen offenbar um eine Überlagerung einer Resonanz der Atome auf bestimmte Wellenlängen über der Resonanz der Teilchen auf bestimmte Wellenlängen wie die charakteristischen Strah-

lungskurven mit den scharfen Maxima bei bestimmten Teilchenradien zu beweisen scheinen.

Die Polarisation des seitlich ausgestrahlten Lichtes ist, wenn das Kügelchen mit unpolarisiertem Licht beleuchtet wird, stets eine lineare, und zwar je nach der Teilchengröße eine totale oder partielle; bei Teilchengrößen $< 100\ \mu\mu$ liegt das totale Polarisationsmaximum unter 90^{0}, bei größeren Teilchen verschiebt sich das partielle Polarisationsmaximum mit Wachsen der Teilchengröße nach der Seite größerer Winkel.

Im Gegensatz zu vollkommen leitenden und isolierenden Teilchen, bei denen die Absorptionskurven mit den Strahlungskurven identisch sind, darum stets nur ganz schwache matte Farbentöne darstellen, beruht die viel stärkere Absorption absorbierender Teilchen in erster Linie auf der eigentlichen Absorption bestimmter Wellenlängen in den Teilchen; sowohl die Kurven der Absorption schlechtweg als auch die der reinen Absorption haben scharfe Maxima, die hauptsächlich eine Folge der bei bestimmten Teilchenradien optischen Beschaffenheit des Teilchenmaterials sind, und es ist ein gewisser Parallelismus zwischen Absorption und Ausstrahlung nicht zu verkennen.

In der Folge wird die Behandlung der optischen Probleme von Gans und Happel (18) weitergeführt, welche die Absorption und Dispersion kolloidaler Lösungen mit kugelförmigen, mit der Lichtwellenlänge vergleichbaren, beliebig dicht gelagerten Teilchen in allen ihren Abhängigkeiten berechneten.

Einen weiteren Fortschritt in der theoretischen Entwicklung der Optik kleinster Teilchen verdankt man Gans (19), welcher die bis dahin entwickelte optische Theorie für Teilchen von ellipsoidischer Gestalt erweiterte, wenn auch nur näherungsweise für unendlich kleine Rotationsellipsoide beliebigen Materials. Durch die Einteilung nach verlängerten und abgeplatteten Rotationsellipsoiden lassen sich alle normalen Formtypen von der Kugel bis zum Stäbchen einerseits und bis zum Scheibchen andererseits idealisiert darstellen. Das Absorptionsmaximum hat nach Intensität und Lage eine starke Abhängigkeit von der Teilchenform, ebenso die Farbe der seitlichen Ausstrahlung als Funktion der Schwingungsrichtung eines analysierenden Nicol, und die Polarisation, die bei einem einzigen Teilchen elliptisch ist, erhält bei den nach dem Zufall verteilten Teilchenrichtungen in der kolloidalen Lösung (im Falle nur geringer Abweichungen von der Kugelform) zu einem total linear polarisierten Anteil noch einen natürlichen. Die Diskussion der Ausdrücke für die Absorption, Ausstrahlung und Polari-

sation zeigt, daß bei optisch kontrastreichem Material schon ganz geringe Abweichungen von der Kugelgestalt der Teilchen genügen, um an den Farben- und Polarisationserscheinungen beträchtliche Änderungen hervorzurufen. Auf Grund dieser Tatsache lassen sich aus den optischen Phänomenen leicht Schlüsse auf die Teilchenform ziehen.

Eine direkte praktische Verwertung der Mieschen Kurven für die seitliche Ausstrahlung wurde von Ehrenhaft (20) angegeben, indem er auf der Beziehung zwischen maximal ausgestrahlter Farbe und Teilchenradius aus der Beobachtung der Farbe eine Teilchengrößenbestimmung begründete, die in der Folge von Laski (21) insofern auf eine breitere Grundlage gestellt wurde, als die zu beobachtende Farbe nicht mehr identifiziert wird mit der Wellenlänge des manchmal sehr flachen Maximums der Ausstrahlung, sondern mit der nach der Helmholtz-Youngschen Grundempfindungstheorie aus dem Ausstrahlungsspektrum physiologisch resultierenden Farbe. Gegen die Empfindlichkeit und Präzision dieser Methodik wurden in jüngster Zeit von Norst (22) Einwände erhoben, die Laski (23) dahin erwiderte, daß sich nicht alle Materialien für diese prinzipiell mögliche Größenbestimmungsmethode eignen. Die Ansicht der Berichterstatterin in dieser Frage ist die, daß nur bei optisch kontrastreichem Material eine mehr oder minder präzise Größenbestimmung möglich ist, bei durchsichtigem oder weißem Metall aber nur eine Größenschätzung ganz im Sinne von Mie.

Eine andere in der Mieschen Theorie enthaltene Beziehung zwischen der Polarisation des bei Beleuchtung mit polarisiertem Licht im allgemeinen elliptisch polarisierten diffus zerstreuten Lichtes und dem Teilchenradius schlägt Tank (24) zur praktischen Ausbildung einer andern optischen Methode der Größenbestimmung kleinster Teilchen von Kugelform vor, die sich über einen weiteren Teilchengrößenbereich zu erstrecken und — was der größeren Empfindlichkeit der Polarisation gegenüber der Farbe entspricht — präziser zu sein scheint.

Während die bisherige theoretische Entwicklung des optischen Problems im Anfange mit der Fülle der optischen Erscheinungen nicht Schritt zu halten imstande war, später immerhin doch eine gewisse Gleichzeitigkeit des theoretischen Fortschritts mit der entsprechenden experimentellen Forschung vorhanden war, gehen die folgenden theoretischen Betrachtungen einen Schritt weiter, indem sie noch unbekannte optische Phänomene voraussagen, ferner darauf begründete Methoden zur Ermittlung von Teilcheneinzelheiten vorschlagen und der experimentelle Forschung erst empfehlen.

Derartige neue Farbenerscheinungen des in seine Schwingungs-

komponenten zerlegten diffusen Beugungslichtes, die an kugelförmigen Teilchen beliebigen Materials auftreten müssen, nämlich die Dispersion der Polarisation und die darauf beruhenden polychroïtischen Erscheinungen, sind die Ergebnisse theoretischer Betrachtungen von Schirmann (25). Auf Grund der Mieschen Theorie werden die unter Berücksichtigung der optischen Konstanten von Kugel- und Umhüllungsmaterial und des Teilchenradius bisher nicht zur Untersuchung und Diskussion gelangten spektralen Polarisationsphänomene nunmehr einer eingehenden Behandlung zugeführt. Die Ergebnisse sind folgende: Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom Winkel gegen den Einfallsstrahl, also die Polarisationskurve $P(\gamma)$ ändert die Lage ihres maximalen Teiles nicht bloß mit der Teilchengröße, sondern auch mit der Wellenlänge gesetzmäßig, und zwar nach zwei entgegengesetzten Richtungen, je nachdem das Material mehr absorbierend oder mehr durchsichtig ist. Und zwar verschieben sich die Polarisationsmaxima bei bestimmter Teilchengröße und verschiedenen Wellenlängen bei metallischen Teilchen mit Abnahme der Wellenlänge von 90^0 aus nach der Seite größerer Winkel γ, bei dielektrischen Teilchen von 90^0 aus nach der Seite kleinerer Winkel γ. Was hier bei bestimmten Teilchengrößen mit Abnahme der Wellenlänge geschieht, dasselbe gilt auch bei bestimmter Wellenlänge mit Zunahme des Teilchenradius. Diese spektrale Abhängigkeit der Polarisation wird als Dispersion der Polarisation bezeichnet. Auf dieser beruht dann bei einfallendem weißen Licht der Polychroïsmus der vertikalen Schwingungskomponente bei Änderung der Visionsrichtung und der Polychroïsmus des diffusen Beugungslichtes in beliebiger Visionsrichtung bei Drehung eines Analysators. Diese Art von polychroïtischen Erscheinungen, die bloß auf der Dispersion der Polarisation beruhen, sind als „Dispersionseffekt“ im Gegensatz zum „Form- und Materieeffekt“ mit der Kugelform und Isotropie der Teilchen im Einklang. Die Spektralerscheinungen der Polarisation stehen außer mit der optischen Beschaffenheit des Materials noch mit der Teilchengröße in Beziehung. Den Betrachtungen über die spektrale Polarisation ist dann noch eine dritte optische Methode zur Größenbestimmung ultramikroskopischer Einzelteilchen von Kugelform aus der Lage der Polarisationsmaxima angegliedert.

Der neueren theoretischen Forschung gehört auch — als Gegenstück zu den Teilchengrößenbestimmungen — die Methode der Teilchenformbestimmungen allerdings nur subultramikroskopischer Teilchen von Gans (26) an. Ein Mittel, von diesen allerkleinsten Teilchen das Formschema zu finden, liegt in der Eigenschaft subultramikroskopischer, nach

dem Zufallsgesetz verteilter, ellipsoidischer Teilchen — im Gegensatz zu unendlich kleinen kugelförmigen Teilchen, die total polarisiertes Licht seitlich ausstrahlen — das Beugungslicht zum Teil zu depolarisieren, und zwar ist die Ausstrahlung um so mehr depolarisiert, je stärker die Abweichung der Teilchen von der Kugelform ist; der Polarisationsgrad bestimmt dann die Teilchenform nach berechneten Tabellen. Dabei ist bei nichtmetallischen trüben Medien unendliche Verdünnung vorausgesetzt, da sonst die Depolarisation auch von der gegenseitigen Beeinflussung der Teilchen herrühren kann; bei metallischen trüben Medien hat die Konzentration der Teilchen keinen Anteil an der Depolarisation. Eine andere Methode der Formbestimmung unendlich kleiner Teilchen liegt in dem Verhalten der Absorption, deren Dispersion bei kugelförmigen Teilchen normal, bei nichtkugelförmigen Teilchen anormal ist, und eine weitere Methode in dem Grad des Polychroïsmus der diffusen Strahlung bei Drehung eines Analysators.

Leider sind diese interessanten Methoden, die schon Aufschluß geben über die Form sogar jenseits der ultramikroskopischen „Auflösbarkeitsgrenze“ liegenden, allerdings noch aus Komplexen vieler Atome bestehenden Teilchen (da man bei Vereinigung einiger weniger Atome noch nicht von „Form“ im gewöhnlichen Sinne sprechen kann), aus Gründen analytischer Schwierigkeiten noch nicht zu einer Art spekulativer „ultramikroskopischer Ähnlichkeit der Abbildung“ der im Ultramikroskop einzeln sichtbaren Teilchen ausgearbeitet worden. Die Lücke zwischen der wahrnehmbar mikroskopischen Ähnlichkeit der Abbildung und der theoretischen subultramikroskopischen Ähnlichkeit der Abbildung ist noch auszufüllen.

Es erübrigt noch der Erklärungsversuche jener optischen Effekte an kleinsten Teilchen kurz Erwähnung zu tun, die bei einfallendem Licht nicht nur durch die bloße Anwesenheit der Teilchen, sondern durch die Anwesenheit der einem elektrischen bzw. magnetischen Felde ausgesetzten Teilchen hervorgerufen werden. Es sind dies die elektrische und magnetische Doppelbrechung, der elektrische und magnetische Pleochroïsmus und die magnetische Drehung der Polarisationsebene. Eine spezielle Form der Theorie der elektro- bzw. magneto-optischen Effekte in Kolloiden existiert noch nicht[1]). Es wird bis nun in den betreffenden Experimentaluntersuchungen bloß jene Hypothese herangezogen, wie sie zur Erklärung des elektro-optischen Kerreffektes und des magneto-optischen Voigteffektes in homogenen Systemen dient.

1) Die Berichterstatterin ist gegenwärtig mit der Durchführung einer solchen beschäftigt.

Diese Langevinsche Orientierungshypothese, die sich bei molekulardispersen homogenen Systemen bekanntlich auf die Orientierung der regellos gelagerten, an sich anisotropen Molekeln bezieht, wird bei den gewöhnlichen dispersen Systemen rein qualitativ auf eine Orientierung von regellos gelagerten räumlich anisotropen kleinsten Teilchen in den kolloidalen Lösungen übertragen. Gelegentlich wird auch Anisotropie der Teilchenmolekeln als Mitursache jener Erscheinungen vermutet. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist nicht in Betracht gezogen. Die Wichtigkeit, die gerade die Erklärung der elektro- und magnetooptischen Phänomene auch für die gewöhnliche Optik kleinster Teilchen im heutigen Stadium haben, lassen deren weitere theoretische Verfolgung wünschenswert erscheinen.

III. Die experimentelle Forschung über die optischen Wirkungen kleinster Teilchen.

Die experimentelle Forschung auf dem Gebiete der Optik kleinster Teilchen ist bei den verschiedenen dispersen Systemen je nach dem optischen Verhalten des Teilchenmaterials von verschiedenen Anregungen ausgegangen.

Die Untersuchung der Optik trüber Medien, in denen die kleinen suspendierten Teilchen durchsichtige Stoffe (reeller Brechungsindex) sind, z. B. der Mastixemulsionen, hat im Hinblick auf ihre Analogie mit den optischen Erscheinungen der Atmosphäre begreiflicherweise von den atmosphärisch-optischen Beobachtungen ihren Ausgangspunkt genommen, wie der blauen Farbe des Himmelslichtes, dessen Polarisation, den Dämmerungsfarben usw.; sie war darum lange Zeit auch nicht Selbstzweck, sondern stets auf die Erklärung der optischen Erscheinungen in der Atmosphäre als einem natürlichen trüben Medium gerichtet. Erst die letzten Forschungen über das optische Verhalten trüber Medien sind nicht mehr von der meteorologischen Optik ausgegangen, sondern von der Physik.

Anders verhält es sich mit dem experimentellen Studium der Optik jener trüben Medien, deren suspendierte Teilchen aus absorbierendem Material (komplexer Brechungsindex) bestehen, z. B. der Metallkolloide; dieses wurde durch die theoretischen Betrachtungen der Beugung des Lichtes an kleinen Metallteilchen angeregt und hat, da es — wie ja bei optisch kontrastreichem Material zu erwarten war — zur Auffindung mannigfaltigerer optischer Effekte geführt hat, als das der gewöhnlichen trüben Medien, weiter keines Interesses von anderer nichtphysikalischer Seite her mehr bedurft.

Die rein optischen Erscheinungen kleinster Teilchen sind, da nicht bloß der Einfluß der Teilchen auf die einfallende Lichtwelle, sondern auch die Wirkung des einfallenden Lichtes auf die Teilchen in Erscheinung tritt, in vielen Fällen von Erscheinungen physikalischer und chemischer Lichtwirkungen auf die Teilchen, z. B. Lichtdruck, Radiometerwirkung, Fluorenszenz, Phosphoreszenz, photoelektrischem Effekt und chemischen Veränderungen, begleitet, die hier nicht an sich, sondern höchstens, wenn sie als Störungserscheinungen die reine Optik kleinster Teilchen tangieren, in Betracht gezogen werden sollen. Ist nun die experimentelle Behandlung der Frage, wie wirkt das Licht auf die Teilchen, soweit ausgeschaltet, so bleibt bloß die Frage, wie wirken die Teilchen auf das Licht, der Besprechung der experimentellen Untersuchungen kleinster Teilchen als Unterlage.

Die optischen Wirkungen der nach Größe, Form und optischen Eigenschaften verschiedenartigsten kleinsten Teilchen äußern sich in verschiedenen optischen Phänomenen, wie in der Farbe und Polarisation der seitlichen diffusen Ausstrahlung, der Dispersion der Polarisation und dem verschiedenartigen Polychroïsmus des zerstreuten Lichtes, der Absorption und Farbe, der Doppelbrechung und dem Pleochroïsmus des durchgehenden Lichtes und in den elektro- bzw. magneto-optischen Effekten, welch letztere als Folge der in oder an den Teilchen durch das Feld erzeugten oder bloß geordneten Anisotropien in Erscheinung treten.

Im Gegensatz zu der theoretischen Behandlung der genannten optischen Erscheinungen, die als das gleiche Problem der Störung einer Lichtwelle durch kleinste Teilchen die gesamten Erscheinungen leicht umfassen kann, lassen die experimentellen Forschungen wegen der verschiedenartigen Arbeitsmethoden nicht immer die Untersuchung aller optischen Eigenschaften an denselben Präparaten zu. Darum ist es aus methodischen Gründen angezeigter, die experimentelle Forschung der einzelnen Gruppen von Erscheinungen gesondert zu verfolgen.

Da — wie schon einleitend und im obigen angedeutet — die vielen möglichen sekundären Einflüsse bei der optischen Untersuchung von ganzen dispersen Systemen sehr selten kontrollierbar und nur zum Teil vermeidbar sind, so werden die leider noch zu wenig vorhandenen optischen Untersuchungen an Einzelteilchen einer eingehenden Erörterung unterzogen, als die an ganzen Systemen. Die Untersuchungen an Einzelteilchen sind durch die Entwicklung der ultramikroskopischen Methoden in den letzten Jahren bedeutend gefördert worden. Die großen Erfolge der ultramikroskopischen Methodik für die Optik kleinster Teilchen

liegt eben in dem bis auf die Grenzen der Ultramikroskopie restlosen Erkennen der optischen Primäreffekte und den aus diesen durch Vergleich mit der optischen Theorie einwandfrei gezogenen Schlüssen auf die räumlichen und materiellen Teilcheneinzelheiten. Demgegenüber bedeuten die Aussagen sowohl über die optischen Phänomene trüber Systeme als auch über die System- und Teilcheneinzelheiten bloß eine mehr oder minder zuverlässige Gesamtorientierung, ohne die Möglichkeit, die selbst vermuteten Einflüsse der sekundären optischen Effekte auch nur qualitativ richtig einzuschätzen.

1. Die Farbe und Intensität der seitlichen Ausstrahlung von dispersen Systemen und Einzelteilchen.

Daß ein Medium, in das Materie jeglicher Art in fein verteiltem Zustand eingebettet ist, unter Neigungen gegen das seitlich einfallende Licht bestimmt gefärbt erscheint, haben schon vor Anstellung der betreffenden Experimente viele Naturbeobachtungen gezeigt, wie die Bläue des Himmels- und Kometenlichtes, die Färbung der Dämpfe und Gewässer, die Farben vieler Mineralien usw.

Die ersten und noch heute sehr wertvollen Untersuchungen über die Farbe der seitlichen Ausstrahlung von Suspensionen in Gasen gehen auf Tyndall (27) zurück. Seine Experimente, bei denen er die zu untersuchenden Trübungen in einer Glasröhre verschlossen hatte, auf die er mittels einer Linse konzentrierte Strahlen einer elektrischen Lampe einfallen ließ, beziehen sich sowohl auf Rauch- und Staubsuspensionen, als auch auf die sog. „aktinischen Wolken“, das sind aus mehr oder weniger feinen Teilchen bestehende Suspensionen im Gase, die sich aus den unter der chemischen Einwirkung des Lichtes auf Gemische flüchtiger Substanzen (Dampfgemische von verschiedenen chemischen und optischen Eigenschaften) entstehenden, weniger flüchtigen kondensierten Materieteilchen gebildet haben. Die Größe und Konzentration der Teilchen in den verschiedenen Wolken vermochte er durch die Erzeugungsmethode zu variieren, so daß er die Färbung der Wolken mit diesen zwei Faktoren in Zusammenhang bringen konnte; da es sich meist um suspendierte farblose Teilchen handelte, so war er auch nicht imstande, eine besondere Abhängigkeit vom optischen Verhalten des Materials festzustellen. Die Beobachtung geschah mit freiem Auge. Seine Resultate bezüglich der Farbe der seitlichen Ausstrahlung der aktinischen Wolken, sowie der Rauch- und Staubsäulen sind folgende: Bei schwacher Konzentration und sehr geringer Teilchengröße erscheint das zerstreute Licht unter 90° gegen das einfallende

Licht in stark gesättigter blauer Farbe, die unter kleineren und größeren Visionswinkeln blässer wird; bei stärkerer Konzentration und größeren Teilchen nimmt die Sättigung der Azurfarbe allmählich ab.

Die gleichen Ergebnisse erzielen Govi (28), Rubenson (29) und Tyndall (27) an den stärker konzentrierten und aus gröberen Teilchen bestehenden Rauch- und Dampfwolken (Tabakrauch, Weihrauch, Wasser-, Salzsäure-, Salpetersäure-, Jodwasserstoffsäurenebel usw.), welche nach allen möglichen Richtungen gegen das mittels eines Heliostaten in den Laboratoriumsraum geschickte Sonnenstrahlenbündel stets weißliches Licht zerstreuen. Ähnliches konnte Soret (30) bei verschiedenen mit Sonnenlicht beleuchteten Flammen und Flammenrauch feststellen.

Diese Versuchsreihen beschränken sich auf die bloß qualitative Angabe der Farbe der seitlichen Ausstrahlung. Den Anstoß zu quantitativen Messungen der Farbe und Intensität der seitlichen Strahlung hat erst das Rayleighsche Strahlungsgesetz gegeben. Diese sind in der Folgezeit sehr zahlreich erfolgt. Es seien hier zunächst auf jene wichtigsten hingewiesen, die alle übereinstimmend das Rayleighsche Gesetz verifizieren. Die umgekehrte Proportionalität mit der 4. Potenz der Wellenlänge der Ausstrahlung, die ein ganz bedeutendes Überwiegen der kurzwelligen Strahlen über die übrigen Strahlen des sichtbaren Spektrums, und zwar unter allen Visionswinkeln im gleichen Verhältnis mit sich bringt, wird für die verschiedensten, jedoch feinsten trüben Lösungen, deren kleinste Teilchen mit den besten Mikroskopen nicht mehr auflösbar sind, bestätigt: So von Abney und Festing (31), sowie von Lampa (32) für Mastixemulsionen, so von Hurion (33) für Zitronensäure in Alkohol und Silberchlorüre in Wasser und von Compan (34) für Mastixemulsionen und Silberchlorüre in Wasser.

Allerdings gibt es auch eine Reihe anderer Versuche, bei denen eine umgekehrte Proportionalität mit einer niedrigeren als der 4. (z. B. der 3. und 2.) Potenz der Wellenlänge festgestellt wurde. Es sind die schon genannten Hurionschen Experimente, bei denen die Sättigung der blauen Farbe der Emulsionen einige Zeit nach der Herstellung derselben abnimmt; dann die Untersuchungen von Ångström (35) und die von Stark (36) mit festen Trübungen von Magnesia, Ruß, Zinkoxyd, bei denen es sich offenbar um größere Teilchendimensionen als Wellenlänge handelt; ferner die Untersuchungen von Crova und Compan (37) mit wäßrigen Emulsionen aus anisiertem Salzalkohol und aus alkoholischer Seifentinktur, bei denen er eine umgekehrte Proportionalität mit der 3. Potenz vorfand, wogegen sich bei gestandenen Emulsionen aus anisiertem Salzalkohol und bei den Trübungen von

Ruß, Magnesiumoxyd, Bariumsulfat und chinesischer Tusche bloß eine umgekehrte Proportionalität mit dem Quadrat der Wellenlänge ergab, also schon das gewöhnliche Reflexionsgesetz in Geltung trat.

Analog den Angaben der früheren Forscher über die mehr oder minder gesättigte blaue Farbe der Ausstrahlung von alkoholischen Mastixlösungen in Wasser konstatierte auch Pernter (38) bei seinen zum Vergleich mit den verschiedenen Tönungen des Himmelsblaues angestellten Versuchen mit verschieden konzentrierten Mastixemulsionen, daß deren Farbe im seitlichen Lichte vom tiefsten Blau bis zum weißlichsten Blau abgestuft war, je nachdem die Emulsion stark verdünnt war bzw. bloß kleinste Teilchen suspendiert hatte oder auch stark konzentriert war, bzw. größere Teilchen suspendiert hatte; Suspensionen mit größeren Teilchen bezeichnete er darum auch als optische „Verunreinigung“ des trüben Mediums.

Es sei an dieser Stelle noch auf die Arbeit von Barmes (39) hingewiesen, welcher bei Mastixemulsionen die spektrale Zusammensetzung und Intensität des zerstreuten Lichtes mit Bezug auf die Zahl der trübenden Teilchen bestimmte, und zwar bei geringer Teilchenanzahl im Spektrum zunächst gleichzeitig Blau, Violett und Grün in bestimmter Intensität vorfand, bei Zunahme der Teilchenzahl die Fraunhoferschen Linien, dann Rot und Gelb und eine Zunahme der Intensität.

Während bei trüben Medien mit durchsichtigen suspendierten Teilchen das diffus zerstreute Licht je nach der Beschaffenheit der Suspension nur blau mit Abstufungen in der Tönung bis zu weiß ist, werden durch die Anwesenheit von absorbierenden Teilchen in der Suspension die verschiedenen prächtigen Färbungen der selektiv zerstreuten Strahlung verursacht. Daß diese ausgesprochenen Farben aufs engste mit den Eigenschaften der absorbierenden beugenden Teilchen verknüpft sind, betonte bereits Faraday (40) mit Bezug auf Metalllösungen und Rubingläser durch den sinnreichen Vergleich mit den ähnlichen Farben von Metallniederschlägen auf Glas und Quarz im auffallenden Licht. Später hat man sich vorwiegend mit den chemischen Vorgängen absorbierender kolloidaler Lösungen befaßt und nur nebenbei das optische Verhalten beobachtet.

Auch bei der Gruppe der absorbierenden trüben Medien liegen im Anfang bloß qualitative Aussagen über die Farben und Intensitäten der seitlichen Ausstrahlung vor. Die Verwirrung, die solche rein subjektive Angaben von absoluten Farbenbenennungen und Intensitätsschätzungen in Hinsicht auf eine die Forschung der Optik kleinster Teilchen för-

dernde gegenseitige Verständigung hervorrufen kann, ist um so größer, je kontrastreicher das Teilchenmaterial in optischer Beziehung und je geringer die Möglichkeit einer brauchbaren Definition der kolloidalen Lösung ist. Diese den Wert derartiger subjektiver, qualitativer Angaben beeinträchtigenden Umstände sind nun bei den verschiedenen Metallkolloiden in hinreichendem Maße vorhanden.

Bei dieser Gelegenheit soll auch eine Aufklärung gegeben werden, die sich auf die Bezeichnungsweise der „Färbung disperser Systeme“ und der „Farbe ihrer trübenden Teilchen“ bezieht, die bisweilen mißverständlich aufgefaßt werden kann. Während als „Farbe der trübenden Teilchen“ die Farbe ihrer Beugungsscheibchen bezeichnet wird, versteht man unter der „Farbe eines dispersen Systems“ meist die Farbe desselben im durchfallenden Licht und nicht die seiner seitlichen Ausstrahlung. So beziehen sich viele solche qualitative Angaben über die Farben von kolloidalen Lösungen, Rubingläsern und Mineralien, ebenso über die Farbenumwandlungen von verschiedenen Gelatine-Metallemulsionen bloß auf das durchfallende Licht und gehören daher in den Abschnitt „Absorption der durchgehenden Strahlung“.

Die qualitativen Angaben über die Farbe der von ganzen Systemen diffus zerstreuten Strahlung wurden zugleich mit der, wenn auch anfangs bloß als Hilfsmittel benützten, ultramikroskopischen Betrachtungsmethode nach Siedentopf und Zsigmondy schon bedeutend wertvoller. Denn nun konnte man sich aus dem wahrgenommenen optischen Verhalten der Beugungsbilder schon eine ganz wahrscheinliche Vorstellung über die Struktur des ganzen dispersen Systems bilden. So haben Siedentopf und Zsigmondy (41) bei ihren Untersuchungen an *Au*-Rubingläsern eine Methode zur Bestimmung der ultramikroskopischen Teilchengrößen ausgearbeitet, die auf der ultramikroskopischen Sichtbarmachung der Teilchen durch orthogonale Dunkelfeldbeleuchtung und Ermittlung der in einem bestimmten Volumen enthaltenen Teilchenzahl, deren Gesamtmasse bekannt ist, beruht. Eine bloß ungefähre Größenermittlung ist schon durch Schätzung der Teilchenabstände möglich oder durch Schätzung der Helligkeit ihrer Beugungsscheibchen, die der Teilchenoberfläche proportional ist. Unter den auf dieser Untersuchungsmethodik beruhenden, über die Zusammensetzung der *Au*-Rubingläser, in denen das *Au* in den verschiedensten färbenden Zuständen vorhanden ist, orientierenden Bemerkungen geben die genannten Forscher die folgenden Farben für die zerstreute Strahlung der untersuchten Gläser an: Rosakupferrot, messinggelb, goldgelb und grün in allen Nuancen.

Während bis dahin die Farben und Intensitäten der seitlichen Ausstrahlung von absorbierenden dispersen Systemen bloß subjektiv beschrieben werden, geben die folgenden Untersuchungen das eine Mal durch die bei einfallendem weißen Licht mittels Spektralphotometers ermittelte spektrale Zusammensetzung der seitlichen Ausstrahlung unter 90°, das andere Mal durch die bei einfallendem monochromatischen Licht mittels Pyrometers gemessene Intensitätsverteilung der seitlichen Ausstrahlung in verschiedenen Visionsrichtungen bereits quantitative Aufschlüsse darüber.

Dieser Weg wurde zuerst von Steubing (42) in einer umfangreichen spektralphotometrischen Untersuchung an verschiedenartigen *Au*-Lösungen beschritten, die unter Zuhilfenahme des Ultraapparats zur zeitweisen Kontrolle über die Einzelheiten des dispersen Systems (Farbe, Helligkeit und Größe der Teilchen) den Zweck einer Überprüfung der Mieschen Theorie über die Beugungsfarben trüber Medien mit absorbierenden, kugelförmigen Teilchen verfolgte und diese auch — soweit das bei ganzen trüben Systemen mit nie ganz gleichen Teilchen überhaupt möglich ist — bestätigte. Da die seitliche Ausstrahlung, die durch die Trübung der *Au*-Lösung in der Aufsicht hervorgerufen wird im Vergleich zur einfallenden Lichtenergie sehr gering ist, so ist auch der Meßbereich für die Ausstrahlung (von 445—640 $\mu\mu$) geringer als für die Absorption. Die Messungsresultate für gleichen *Au*-Gehalt ergeben folgendes: Die Strahlungsintensitäten stehen bei den roten *Au*-Lösungen im Verhältnis der Teilchenvolumina; die Strahlung in homogenen roten Lösungen mit grün beugenden Teilchen hat ihr Maximum bei 560—570 $\mu\mu$, in blauen Lösungen mit rotgelb beugenden Teilchen hat sie zwei Maxima, ein geringes Maximum bei 570 $\mu\mu$ und ein stärkeres im Rot; die violetten Lösungen entsprechen einer Mischung von blauer und roter Hydrosole; eine graugrüne Lösung mit gelblich beugenden Teilchen strahlt gering ohne ausgeprägtes Maximum. Schon bei Beobachtung mit bloßem Auge zeigen sich diejenigen blauen Lösungen, deren Teilchen durch Zusammenballen einfacher *Au*-Teilchen entstanden sind, von blauen Lösungen mit einfachen Teilchen verschieden: Die einen sind stark rostbraun, die andern mehr graugrün. Mit dem Hinweis, daß seine auf *Pt*-Blechen erhaltenen ausgeglühten *Au*-Überzüge dieselben Farben wie die in Lösungen zeigen, spricht er sich gegen die Erklärung derselben durch bloße optische Resonanz aus.

Eine Reihe spektralphotometrischer und pyrometrischer Messungen der spektralen Zusammensetzung unter 90° und der Intensitätsverteilung

bei Licht von der Wellenlänge $\lambda = 491\ \mu\mu$ des von bestrahlten leuchtenden Kohlenstoffflammen (speziell der beleuchteten Hefnerkerze) diffus zerstreuten Lichtes wurde unter Berücksichtigung der Eigenhelligkeit der Flamme von Senftleben und Benedict (43) ausgeführt, und zwar zum Zwecke des deutlichen Nachweises der Konstitution der Flamme als der eines trüben Mediums mit den lichtaussendenden Kohlenstoffteilchen als disperser Phase, eine Anschauung, die seit Sorets (30) Beobachtungen diffusen Lichtes an beleuchteten Flammen optisch begründet und durch das abweichende allgemein optische Verhalten leuchtender Flammen gegenüber massivem Kohlenstoff noch gefestigt wurde.

Die pyrometrischen Messungen der Helligkeit des von der Flamme abgebeugten Lichtes in Abhängigkeit von der Richtung zum einfallenden Strahl sind von 45^0—155^0 ausgeführt und ergeben eine starke Zunahme der Helligkeit mit wachsendem Winkel, was nach der Mieschen Theorie auf größere Teilchendurchmesser schließen läßt. Da bisher kein Anhaltspunkt für die Größe der Teilchen in der Flamme vorlag, wurde durch Vergleich des Verlaufes der experimentell bestimmten und einiger nach Mie berechneter Helligkeitskurven (für die optischen Konstanten der amorphen Kohle bzw. des Graphits) für verschiedene Teilchengrößen die wahrscheinlichste erschlossen.

Die Methode der Bestimmung des Teilchendurchmessers aus der Intensitätsabhängigkeit von der Richtung erwies sich gegenüber anderen Möglichkeiten am empfindlichsten.

Die spektralphotometrischen Messungen beziehen sich auf die Richtung senkrecht zu den einfallenden Strahlen und benützen zur Berücksichtigung der darin mitenthaltenen Intensitätsverteilung des Bogenlichtes die Bogenlampe selbst als Vergleichslichtquelle. Die im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 475\ \mu\mu$ und $\lambda = 700\ \mu\mu$ unter 90^0 bestimmte relative Intensitätsabhängigkeit von der Wellenlänge zeigt in theoretischer Übereinstimmung eine starke Zunahme nach kürzeren Wellen hin, worauf schon der bläuliche Ton des abgebeugten Lichtes schließen ließ. Durch die aus Absorptionseigenschaften der Flamme ermittelte Zahl der Kohlenstoffteilchen in der Volumseinheit ($N = 9{,}8 \cdot 10^8$) ergibt sich dann der Wert des Verhältnisses der Gesamtintensität der abgebeugten und der auffallenden Strahlung (z. B. bei $\lambda = 650\ \mu\mu$ zu 0,044).

Wenn auch die vielen an ganzen dispersen Gebilden gewonnenen Beobachtungsresultate des diffus zerstreuten Lichtes gewisse Analogien mit den Ergebnissen der verschiedenen Theorien für die seitliche Ausstrahlung kleinster Teilchen deutlich aufweisen, so können diese —

selbst bei möglichster Erreichung praktischer Gleichheit der Teilchen und ihrer Verteilung in heterogenen Systemen (wie durch fraktionierendes Zentrifugieren oder Ultrafiltration, oder durch entsprechende Verdünnung) immer nur einen Gesamteffekt beurteilen, der — so ähnlich wie es bei der in der Meteorologie erlangten Kenntnis vom Wesen der Himmelsstrahlung der Atmosphäre und nicht von der Natur der Einzelwirkungen der diese verursachenden kleinsten Körperchen der Fall ist — in seiner Integralwirkung die individuellen Einzeleffekte verhüllt, die für das Wesen der einzelnen diffus zerstreuenden Teilchen maßgebend sind.

Diese Unvollkommenheit experimenteller Betrachtungsweise wurde erst behoben durch die Entwicklung der ultramikroskopischen Methodik zur ausschließlichen Verfolgung der Optik der einzelnen Beugungsbilder, wodurch eine direkte Auskunft über die Natur des von gesonderten Teilchen diffus zerstreuten Lichtes erhalten werden kann.

Allerdings beziehen sich die ersten derartigen Beobachtungen einzelner ultramikroskopischer Teilchen noch auf größere disperse Systeme mit mehr oder minder dichter Teilchenverteilung, wodurch eine Sekundärwirkung durch geringe Teilchendistanz noch im Bereich der Möglichkeit liegt.

Bereits in der ersten Arbeit über ultramikroskopische Untersuchungsmethodik geben Siedentopf und Zsigmondy (41) die Farben der in *Au*-Rubingläsern färbenden Einzelteilchen wie folgt an: Braun die Farbe der Teilchen, die dem Glas im durchfallenden Licht eine blaue, grün, die dem Glas eine rote und gelb, die dem Glas eine violette Farbe geben. Die Farbennuance der Beugungsscheibchen der einzelnen *Au*-Teilchen wird in keinem erkennbaren Zusammenhang mit den Teilchengrößen erkannt; es gibt in einzelnen Rubingläsern (sowie auch in kolloidalen *Au*-Lösungen) gelbgrünstrahlende *Au*-Teilchen, die schon 100 $\mu\mu$ groß sind, oder rot- und orangestrahlende Teilchen, die kleiner sind als die kleinsten ultramikroskopisch sichtbar zu machenden *Au*-Teilchen.

Sehr interessante und in Hinsicht auf eine Analyse von Teilcheneinzelheiten aufschlußreiche Farbenbeobachtungen an einzelnen Teilchen liegen von Siedentopf (44) gelegentlich einer näheren Untersuchung von natürlich und besonders künstlich (additiv und subtraktiv) gefärbtem Steinsalz vor. Die Teilchen, die beim Steinsalz die verschiedenen Färbungen, wie meist blau und violett, aber auch rötlich und gelblich hervorrufen, sind meist rostbraun, aber auch grünlich, in allen Nuancen; dagegen ist farbloses und schwachbläuliches und -gelbliches Steinsalz

optisch leer; bei Temperaturänderungen gehen die verschiedenen Farben der Beugungsscheibchen reversibel ineinander über. Die Farbe ein und desselben Teilchens wird nicht merklich geändert, wenn es gegen die beleuchtenden Strahlen irgendwie anders gestellt wird. Die spektrale Zerlegung der Farben der Beugungsscheibchen ergibt stets ein kontinuierliches Spektrum. Es gibt mitunter auch hier — wie beim *Au* — gleichfarbige Teilchen, die verschiedene Helligkeiten haben. Die Beugungsscheibchen haben metallischen Glanz und bleiben auch bei stärksten optischen Systemen rund, während bei den Steubingschen (42) Beobachtungen im Ultramikroskop bei blauen und violetten *Au*-Lösungen die im allgemeinen runde Gestalt der Beugungsscheibchen bisweilen vertikal bzw. horizontal auseinander gezerrt schien.

Aus den Färbungsmethoden des Steinsalzes, sowie aus dem buntfarbigen ultramikroskopischen Bilde der einzelnen färbenden Teilchen folgt, daß diese ultramikroskopischen Einlagerungen oder Ausscheidungen von metallischem Natrium sind. Aus der Verteilung der Teilchen, die nicht nur wolkenförmig, sondern auch kettenförmig in der meist amikroskopischen von cbμ zu cbμ variierenden Spalten- und Löcherstruktur ungeordnet gelagert sind, schließt Siedentopf auf eine zum Teil nadel- oder blättchenförmige Gestalt von Natriumkriställchen, die im Innern des festen Salzes parallel zu den zahllosen freien Kanten und in Spaltklüften zwischen den ebenen amikroskopisch abstehenden Flächen kristallisiert sind, im Gegensatz zu den meist kugelförmigen *Au*-Teilchen, die in der Schmelze des Glases oder in Hydrosolen stets ziemlich homogen verteilt sind.

Letzteres scheint durch Siedentopfs (45) folgende experimentelle Erfahrungen an kolloidalen Lösungen bestätigt zu sein, bei denen er den aus der Mieschen Theorie für isotrope, insbesondere kugelförmige Metallteilchen gefolgerten regelmäßigen Zusammenhang zwischen der Farbe und dem Durchmesser der einzelnen Teilchen sowohl für orangefarbige und braune als auch für grüne *Au*-Teilchen in der Mehrzahl nachweisen konnte.

In der Folge wurden dann von Ehrenhaft (20) Beobachtungen der Farben von wenigen einzelnen im Gase suspendierten kugelförmigen *Au*-Teilchen angestellt, zum Zwecke ihrer Größenbestimmung nach den Mieschen Ausstrahlungskurven. Es wurden besonders orange-, gelblichgrüne und grünfarbige *Au*-Teilchen beobachtet, deren Größenverhältnisse durch Vergleich der optischen Größenbestimmungsmethode mit der mechanischen (aus dem Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetz) und der statistischen (aus der Einstein-Smoluchowskischen Theorie

der Brownschen Bewegung) als in gleicher Größenreihenfolge konstatiert wurden, so zwar, daß die absoluten Größen der Teilchenradien mit denen aus der oberen Grenze des Widerstandsgesetzes ziemlich gut übereinstimmen, gegen die aus der Theorie der Brownschen Bewegung aber zu klein sind. Die beobachteten orangefarbigen *Au*-Teilchen wurden durch Identifizierung ihrer Farbe mit der Wellenlänge des theoretischen Ausstrahlungsmaximums zu 85—96 $\mu\mu$ geschätzt, die gelblich-grünen zu 60—75 $\mu\mu$ und die grünen zu 40—50 $\mu\mu$.

Diese Untersuchung wurde von Konstantinowsky (46) insoweit vervollständigt, als in der Spektralreihe der farbenausstrahlenden *Au*-Teilchen noch gelbe und rote Teilchen beobachtet wurden, während kürzere Wellen als grün ausstrahlende Teilchen bei Beleuchtung mit gewöhnlichem Bogenlicht wegen ihrer Lichtschwäche nicht mehr wahrgenommen werden konnten. Dagegen wurden kleine tief azurblaue *Hg*-Tröpfchen im Gase messend verfolgt. Aus der Konstanz der Helligkeit und Farbe der normalen Beugungsscheibchen von *Au*- und *Hg*-Teilchen beim Fallen in einem Schwerefeld, bzw. bei momentaner Einwirkung eines elektrischen Feldes wird auf Kugelgestalt der beobachteten Teilchen geschlossen.

Fortgeführt wurden diese Farbenuntersuchungen zwecks Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen von Laski (47) für kolloidales im Gas suspendiertes *Ag*. Die prächtigen Farben des *Ag* in Hydrosolen ließen dieses Material wegen seiner optisch kontrastreichen Beschaffenheit auch für Untersuchungen in Gassuspensionen zweckdienlich erscheinen. Die Beugungsscheibchen der durch elektrische Zerstäubung hergestellten *Ag*-Teilchen zeigen mit Zunahme der aus der Fallbewegung erschlossenen Teilchengrößen regelmäßig zunehmende Helligkeiten und nach dem langwelligen Ende der Spektralreihe zustrebende Farben. Die Radien der charakteristisch gefärbten *Ag*-Kügelchen lassen sich aus der beobachteten Farbe nach der optischen Theorie aus dem Ausstrahluungsmaximum sowie aus dem Ausstrahlungsspektrum schätzen, und zwar der orangefarbenen zu 100—130 $\mu\mu$, orangegelben zu 90—100 $\mu\mu$, gelben zu 75—90 $\mu\mu$, gelbgrünen zu 70—75 $\mu\mu$, grünen zu 60—70 $\mu\mu$, blauen zu 50—60 $\mu\mu$ und purpurnen zu 40 bis 50 $\mu\mu$.

Diese Methodik wurde dann noch von Parankiewicz (48) auf kleinste *Hg*-, *S*- und *Se*-Teilchen in Gasen angewandt, die nach der Kondensationsmethode erzeugt waren. Auch bei den kondensierten *Hg*-Tröpfchen sind die kleinsten (20—30 $\mu\mu$) tiefblau, größere hellazurblau, dann gelblich bis stahlglänzend (70 $\mu\mu$). Die kondensierten *S*-Teilchen zeigen,

nach verschiedenen Beurteilungsmethoden als Kügelchen erkannt, mit wachsendem Radius die Reihe der Farben der selektiv zerstreuten Strahlung, und zwar blau, grün, grüngelb, gelb und bei noch größeren Teilchen die gelblichweiße Eigenfarbe des makroskopischen Schwefels im reflektierten Lichte. Die Größenschätzung aus dem Ausstrahlungsmaximum ist hier nur eine näherungsweise, da die theoretischen Ausstrahlungskurven für Dielektrika mehrere, wenn auch nach größeren Wellenlängen intensitätsschwächere Maxima aufweisen, so daß erst die Schätzung aus den Ausstrahlungsspektren nach Laski (21) maßgebend werden kann. Die so errechneten Radien sollen hier nicht angegeben werden, da sie infolge von Nachrechnungen von Norst (22) als numerisch falsch befunden wurden. Ein eigentümliches, wenn auch von einem Material wie *Se* nicht überraschendes optisches Verhalten zeigen die durch Verdampfung von rotem amorphen *Se* und Rekondensation erzeugten kleinen *Se*-Teilchen, die der Größe nach in blauer, grüner, gelber und orangefarbener selektiver Beugungsfarbe und rötlicher Eigenfarbe erscheinen; dabei erweisen sich ein Teil der größeren orangeroten und roten *Se*-Teilchen sowohl nach ihrem starken metallischen Glanz als auch nach ihrem entgegengesetzten Verhalten gegenüber ihrer Bewegung im Lichte (Photophorese) als eine andere, wahrscheinlich metallische *Se*-Modifikation.

Die Beobachtungen der Beugungsfarben, die gelegentlich einer experimentellen Untersuchung über den Polychroïsmus des polarisierten zerstreuten Lichtes als Dispersionseffekt von Schirmann (49) angestellt wurden, ergaben für eine größere Zahl von Teilchen optisch sehr verschiedener Materialien im Gase stets abgestufte, mit wachsender Teilchengröße gegen größere Wellenlängen verschobene Mischfarben, ferner nicht bloß beim kolloidalen *Se*, sondern auch beim kolloidalen *S* (wenn auch seltener) orangerote Teichen einer anderen *S*-Modifikation, die nicht bloß aus der Farbe, sondern auch aus der Polarisation als solche erkannt wurde.

Alle diese Angaben über Farben von einzelnen diffus strahlenden Teilchen sind rein qualitative Beschreibungen und es erübrigt noch die Spektralphotometrie solcher ultramikroskopischer Einzelteilchen zu erörtern.

Ein derartiger Versuch einer Spektralphotometrie der Farben kleinster Einzelteilchen wurde von Fürth (50) unternommen. Mit Hilfe einer von ihm konstruierten Versuchsanordnung des sog. „Spektralphotometers für Ultramikroskopie" gelang es ihm für *Au*- und *Ag*-Teilchen (in Wasser und in Luft suspendiert) die Kurven der seitlichen

Ausstrahlung als Funktion der Wellenlänge für verschiedene, nach der entsprechenden Farbe im Ostwaldschen Farbenring numerierte Einzelteilchen experimentell aufzunehmen. Die Apparatur ist im wesentlichen folgendermaßen angeordnet: Durch einen Linsensatz werden die Strahlen einer Bogenlampe konzentriert und parallel gemacht und fallen so mit möglichst großer Energiedichte unter 90^0 auf den Beleuchtungsspiegel des großen Zeißschen Mikroskopstativs und von hier in einen Zeißschen Paraboloidkondensor zur Dunkelfeldbeleuchtung. Als Photometer dient nun folgende Vorrichtung: Ein kreisförmiges kleines mit Kremser Weiß bestrichenes Plättchen ist parallel zum Beleuchtungsspiegel so in den Strahlengang eingeschaltet, daß sein Schatten auf die Mitte des Spiegels fällt; es wirft einen Teil des Lichtes in der Richtung parallel zur Mikroskopachse durch zwei Nicolsche Prismen, deren eines sich mit einem Teilkreis gegen das andere obere drehen läßt, wodurch dieses Licht meßbar geschwächt werden kann. Dieses Licht durchsetzt dann eine Blende mit ringförmigem Spalt und fällt dann auf einen unter 45^0 geneigten Spiegel eines Abbeschen Zeichenapparates, der auf dem Mikroskopokular aufgeschraubt ist. Durch Reflexion in dem Abbeschen Würfelchen erscheint dann im mikroskopischen Gesichtsfeld ein kleiner weißer Lichtring, in den man durch passende Regulierung leicht ein bestimmtes Beugungsscheibchen hineinbringen kann. Werden in den Strahlengang Lichtfilter verschiedener mittlerer Wellenlänge eingeschaltet, so haben Ring und Beugungsscheibchen die gleiche Farbe eines engen spektralen Bereiches und man kann jetzt durch Verdrehung des Photometer-Nicols auf gleiche Helligkeit einstellen, also die Beugungsscheibchen spektral photometrieren.

Für die in Luft elektrisch zerstäubten Einzelteilchen von *Au* und *Ag* in Wasser und Luft ergeben sich in einem mittleren Wellenlängenbereich von 445—675 $\mu\mu$ experimentelle Photogramme, die, mit den Ausstrahlungskurven nach der Mieschen Theorie verglichen (obwohl diese auf die koaxiale Beleuchtungsart im Paraboloidkondensor eigentlich nicht anwendbar ist), doch in bezug auf Gestalt und Anordnung der Kurven in recht befriedigender Übereinstimmung stehen. Allerdings konnte auch Fürth in Abweichung von der Theorie vereinzelt orangerote bis purpurrote *Au*- und *Ag*-Teilchen (in Wasser und in Luft) feststellen, die eine kleinere Gesamtintensität als die normalen Teilchen hatten, was er entweder durch eine Abweichung von der Kugelgestalt einzelner in Luft elektrisch zerstäubter *Au*- und *Ag*-Teilchen deutet, oder aber beim *Ag* durch teilweise Bildung von chemischen Verbindungen. Eine Verfeinerung der Meßmethode einerseits und eine systematische

Untersuchung von Teilchen verschiedener Größe und verschiedenen Materials wäre für die genauere Kenntnis der Farbenverhältnisse und deren etwaige Anomalien sehr wünschenswert.

Wohl sind diese letzten Untersuchungen über die spektrale Photometrie ultramikroskopischer Teilchen noch ein — wenn auch sehr sinnreicher — Anfang, die Optik kleinster Teilchen am Einzelteilchen selbst messend zu verfolgen, aber damit erscheint doch der Weg für die zukünftige optische Forschung angebahnt.

2. Die Polarisation der seitlichen Ausstrahlung von dispersen Systemen und Einzelteilchen.

Wenn schon die Farbe und Intensität des von kleinsten Teilchen diffus zerstreuten Lichtes gemäß der Wechselbeziehung zwischen den Lichtwellen und den kleinsten Teilchen ein nach den optischen Materialeigenschaften abgestuftes mehr oder minder gutes Schätzungsmittel für die verschiedenen Details der dispersen Systeme und Einzelteilchen darstellt, so ist die Polarisation der seitlichen Ausstrahlung wegen ihrer zahlreichen charakteristischen Merkmale und ihrer größeren Empfindlichkeit ein bedeutend sicheres Auskunftsmittel über das Wesen der dispersen Gebilde bzw. der einzelnen polarisierenden Objekte. Die charakteristischen Merkmale der Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes sind schon unter Ausschluß jener mannigfaltigen der Dispersion, der Polarisation und der damit in Zusammenhang stehenden polychroïtischen Erscheinungen, die im nächsten Abschnitt getrennt besprochen werden sollen, die folgenden: Die Lage der Polarisationsebene, der Schwingungszustand des polarisierten Lichtes, ferner beim linear polarisierten Licht der Grad der Polarisation unter den verschiedenen Visionswinkeln, die Depolarisation und die Charakteristika der sog. Polarisationskurven $P(\gamma)$, wie Maxima bzw. Minima der Polarisation und neutrale Punkte.

Die Entdeckung des Phänomens der Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes geht schon auf Arago (51) zurück, welcher gelegentlich einer Beobachtung des Himmelslichtes mit einem Nicol dasselbe in der Visionsebene partiell polarisiert fand, und zwar mit einem senkrecht zu den Sonnenstrahlen liegenden Maximum der Polarisation, welche gegen immer kleinere Neigungswinkel gegen 0 zu abfiel; später fand er auch Gebiete negativer Polarisation und einen neutralen Punkt (mit natürlichem Licht) in der Nähe des Gegenpunktes der Sonne.

Das erste eingehendere Studium der Polarisation an trüben Medien verdankt man Tyndall, nach welchem auch der Effekt, daß bei ein-

fallendem natürlichem Licht das vom trüben Medium seitlich zerstreute Licht in der Visionsebene unter einem Visionswinkel von 90° am stärksten partiell linear polarisiert ist, „Tyndall-Phänomen“ benannt wird. Die Resultate Tyndalls (27) bei seinen Versuchen an Dampf-, Staub- und Rauchwolken sind folgende: Das bei stark verdünnter Gassuspension und winzig kleinen Teilchen seitlich zerstreute tiefblaue Licht ist unter einem Visionswinkel von 90° total positiv polarisiert und wird bei stetiger Zunahme der Konzentration und Teilchengröße zugleich mit dem Weißlicherwerden der Farbe immer mehr und mehr depolarisiert, wobei sich auch der Winkel der maximalen Polarisation von 90° entfernt. Sehr interessant sind auch seine (mit Gipsplatte und Nicol) angestellen Beobachtungen des neutralen Punktes und der negativen Polarisation an suspendierten Staub- und Rauchteilchen: Die Polarisation ist partiell, und zwar unter 90° maximal, bei einem bestimmten kleineren Winkel verschwindet sie ganz, bei noch kleineren Winkeln wird sie negativ. Bei Weihrauchwolken konnte er beim langsamen Entweichen des Rauches (Konzentrationsabnahme) ein Wandern des neutralen Punktes von größeren Winkeln zu kleineren, z. B. von 66°—33° konstatieren.

Die Versuche von Govi und Rubenson bringen sehr interessante Ergebnisse bezüglich positiver und negativer Polarisation und der Lage des neutralen Punktes. Govi (28) fand bei Wolken von Tabakrauch und Weihrauch unter kleinen Visionswinkeln wachsende negative Polarisation, dann ein Polarisationsmaximum, weiter abnehmende negative Polarisation, schließlich gegen 90° einen neutralen Punkt und unter noch größeren Winkeln schwache positive Polarisation, die rasch wieder abnimmt; der Winkel des neutralen Punktes war bei Tabakrauchwolken größer als bei Weihrauchwolken.

Rubenson (29) fand bei seinen Rauchuntersuchungen die Govischen Resultate in den Hauptzügen bestätigt, jedoch mit der Abweichung, daß der stets variierende Winkel des neutralen Punktes statt bei ca. 90° schon bei ca. 45° lag. Neu waren die Ergebnisse seiner Experimente über die Polarisationserscheinungen der von Wassernebel zerstreuten Strahlung, die ein umgekehrtes Verhalten bezüglich positiver und negativer Polarisation zeigen, nämlich positive Polarisation bei kleineren und negative Polarisation bei größeren Winkeln mit dem neutralen Punkt bei ca. 45°; das nämliche Verhalten bezüglich der Polarisation konnte Tyndall bei weiteren Versuchen auch noch an Dampfwolken von Salzsäure-, Satpetersäure- und Jodwasserstoffsäure feststellen.

Hierher gehören auch die Polarisationsbeobachtungen Sorets (30)

an verschiedenen Flammen, Flammenrauch und Dampfwolken, die ähnliche Resultate hinsichtlich der verschiedenen Lage der Gebiete positiver und negativer Polarisation und des neutralen Punktes aufweisen.

Die ersten photopolarimetrischen Polarisationsuntersuchungen an kolloidalen Metallen und Metallverbindungen, die im Anschluß an die Thomsonsche Theorie der Optik vollkommen leitender unendlich kleiner Kügelchen zum Vergleich mit den Resultaten an den aus vollkommen isolierenden Teilchen bestehenden Mastixemulsionen unternommen wurden, stammen von Threlfall (52). Er untersuchte einerseits chemisch hergestellte kolloidale Lösungen von *Au*, *Ag*, *Pt*, *Cu*, *Fe* und *FeO*, andererseits eine Mastixemulsion und fand bei Beleuchtung mit weißem Licht entgegen einem erwarteten Unterschied auch bei den Metallösungen höchstens eine Abweichung des Polarisationsmaximums um ca. 2^0 vom „Tyndall-Phänomen". Dieses in Hinsicht auf das verschiedene optische Verhalten der Metallkolloide anscheinend überraschende Resultat dürfte — nach den folgenden Polarisationsbeobachtungen an kolloidalen Metallösungen zu schließen — mit dem Vorhandensein größerer Teilchen in der kolloidalen Lösung in Zusammenhang stehen.

Erst viel später wurden eingehendere Untersuchungen des Polarisationsmaximums an verschiedenen kolloidalen Lösungen wieder mit suspendierten isolierenden und absorbierenden Teilchen bei Beleuchtung mit weißem Licht von Ehrenhaft (53) angestellt. Während dieser das Maximum des partiell linear polarisierten Lichtes bei kolloidaler Kieselsäure unter 90^0 und bei kolloidalem Arsensulfid unter $87^0\ 30'$ fand, konnte er ein solches bei den durch elektrische Zerstäubung erzeugten Metallkolloiden wie bei kolloidalem *Au* unter 118^0—120^0, bei kolloidalem *Ag* unter 110^0, bei kolloidalem *Cu* unter 120^0 und bei kolloidalem *Pt* unter 115^0 feststellen, wobei mit fortschreitender Koagulation der suspendierten metallischen Teilchen ein deutliches Wandern des Winkels der maximalen Polarisation von den größeren Winkeln gegen 90^0 und mit Zunahme der Verdünnung eine Abnahme des Polarisationsgrades bemerkbar wurde.

Diese Versuche wurden von Müller (54) wiederholt und auf ihre Zuverlässigkeit geprüft. Er konstatierte im großen und ganzen bezüglich der Polarisationsmaxima der frisch erzeugten und der koagulierenden Lösungen Übereinstimmung mit den Ehrenhaftschen Ergebnissen und konnte außerdem durch Zusatz einer Spur eines Schutzkolloides (z. B. Gelatine) den Polarisationszustand stabilisieren. Dagegen wandte er sich bei der Diskussion seiner Ergebnisse mit Hinweis auf

die Diskrepanz der Ehrenhaftschen Größenschätzung aus dem Polarisationsmaximum und der aus dem Absorptionsmaximum gegen die diesem zugrunde liegende Auffassung der optischen Resonanz der Teilchen als Ganze. Außerdem wies er auf die merkwürdige Tatsache hin, daß der Zusatz einer Spur eines „Schutzkolloids" zu den Lösungen wohl deren Farbenwechsel und das Ausfallen der Metalle verhindert, auf die Polarisationsänderungen als Folgeerscheinungen des Alterns der Lösung (wie Ansteigen der Polarisation und Verschiebung des Maximums von größeren Winkeln nach 90°) aber keine „Schutzwirkung" ausübt. Eine Aufklärung dieses sonderbaren Verhaltens erwartet er bloß von der Ultramikroskopie.

Die Verschiedenheit der Resultate von Ehrenhaft und Müller einerseits und von Threlfall andererseits lassen einen Einfluß der Herstellungsart auf die Polarisationsverhältnisse der Metallkolloide vermuten. Da das Verhalten der Polarisation, welches außer von den optischen Konstanten des Teilchenmaterials noch von den Teilchenformen, -größen und -distanzen im dispersen System abhängt, wegen der Gleichheit der optischen Konstanten für mechanisch und chemisch erzeugtes Teilchenmaterial [Galli und Försterling (16)] durch das Stoffliche keine Änderung erfahren kann, so muß der Einfluß der Erzeugungsart bloß im geometrischen Aufbau des Systems gelegen sein. Eine eingehende Diskussion und Klarstellung der speziellen Ergebnisse jener und der folgenden Autoren mit Rücksicht auf das eben Angedeutete wurde gelegentlich eines Vergleiches mit den Ergebnissen der neueren optischen Theorie von Schirmann (25) gegeben.

Die Polarisationsuntersuchungen Steubings (42) an chemisch hergestellten kolloidalen *Au*-Lösungen, die bei Beleuchtung mit weißem Licht unter öfteren Kontrollbeobachtungen etwaiger Veränderungen in der Lösung mittels Ultraapparates angestellt wurden, beschränken sich wegen der Schwierigkeit bei ca. 10proz. Beimischung von natürlichem Licht in der Gegend des Maximums den Winkel der maximalen Polarisation direkt aufsuchen zu können, bloß auf die indirekte Methode, aus dem unter 90° ca. 90 Proz. polarisiertem Licht [nach Müller (54)] auch auf die Lage des Polarisationsmaximums unter 90° zu schließen. Wenn auch ein solcher Rückschluß in diesem Falle erlaubt sein kann, so ist die Schlußweise vom Prozentgehalt auf die mögliche Lage des Maximums — wie die verschiedenen theoretischen Polarisationskurven nach Schirmann (25) dartun — im allgemeinen nicht gestattet.

Sehr exakte Messungen der Polarisation von wässerigen *Ag*-Kolloiden verschiedener Teilchengröße zwischen ein und zwei Wellenlängen Lichtes

wurden von Talbot (55) bei monochromatischem Licht ($\lambda = 550\,\mu\mu$) ausgeführt und dabei ein Wandern des Polarisationsmaximums mit wachsender Teilchengröße von ca. 90° gegen größere Winkel bis ca. 120° nachgewiesen; seine experimentell gefundenen Polarisationskurven stimmen mit seinen theoretischen Polarisationskurven ziemlich gut überein.

Die Frage, welche die optischen Eigentümlichkeiten leuchtender Kohlenstoffflammen betrifft, gehört, wie man seit den interessanten Soretschen (30) Polarisationsbeobachtungen an dem von Flammen zerstreuten Sonnenlicht vermuten konnte, auch in das Gebiet der Optik kleinster Teilchen; dabei wird die leuchtende Flamme als trübes Medium mit glühenden Kohlenstoffteilchen als disperser Phase und die Kohlenwasserstoffatmosphäre als Dispersionsmittel aufgefaßt. Ausführlichere quantitative Experimente über den Polarisationszustand leuchtender Kohlenstoffflammen (als trübes Medium vorausgesetzt) wurden in neuester Zeit von Senftleben und Benedict (43) an der Flamme der Hefnerkerze bei der Wellenlänge $\lambda = 491\,\mu\mu$ angestellt. Die Messungen geschahen mit Pyrometer und Nicolschem Prisma und berücksichtigen die Eigenhelligkeit der Flamme. Das von den in der Flamme schwebenden Kohlenstoffteilchen zerstreute Licht ist in der Visionsebene partiell linear polarisiert, und zwar bis zu 85 Proz. im Maximum. Zum Vergleich mit dem Verlauf der experimentellen Polarisationskurve wird diejenige theoretische herangezogen, die aus dem Kugeldurchmesser der beugenden Teilchen von $175\,\mu\mu$ berechnet wurde, welcher aus der befriedigenden Übereinstimmung zwischen der bei diesem Teilchendurchmesser aus der Theorie berechneten und der experimentell ermittelten Ausstrahlungskurve erschlossen war. Eine Differenz zwischen gemessenen und berechneten Polarisationsgrößen besteht nur im Gebiet von 0°—90°; während die theoretische Kurve von ihrem Maximum unter ca. 80° normal gegen 0° bis zu 0 Proz. abnimmt, fällt die experimentelle von ihrem Maximum unter ca. 85 Proz. steiler ab und erreicht schon bei ca. 40° ihren neutralen Punkt; von 40°—0° liegen leider keine Messungen vor. Aus dem Vergleich zwischen den gemessenen Polarisationseigenschaften und den aus der optischen Theorie für kleinste Kohleteilchen einerseits, für kleinste Graphitteilchen andererseits errechneten folgt, daß die Kohlenstoffteilchen in der Flamme (die sich beim Glühen in der Kohlenwasserstoffatmosphäre unter Umständen mit einer Graphitschicht überziehen können) viel eher den Charakter der amorphen Kohle als den des Graphits zeigen. Dieses Beispiel beweist deutlich, wie empfindlich die Methode der Polarisation mit ihren vielen Merk-

malen wie Maximum, neutraler Punkt usw. für die Ergründung von Teilcheneinzelheiten sein kann. Die neueren Polarisationsuntersuchungen an der Hefnerkerze decken sich also in bezug auf den allgemeinen Charakter des Verlaufes der Polarisationskurve (positive und negative Polarisation und neutraler Punkt) mit den alten Soretschen Polarisationsbeobachtungen an Flammen und bekräftigen gemeinsam mit den Ergebnissen aus der seitlichen Ausstrahlung die Anschauung, daß in den leuchtenden Flammen die glühenden Kohlenstoffteilchen sich in fein verteiltem Zustand befinden.

Neuere Versuche über die Polarisation von trüben Medien mit nichtmetallischen Teilchen liegen von Hauer und von Isnardi vor.

v. Hauer (56) hat bei Beleuchtung mit weißem Licht an möglichst reinen Mastixlösungen, sowie bei Zusatz von Stärketeilchen Polarisationsbeobachtungen im Meßbereich zwischen 30° und 90° zur Richtung der einfallenden Strahlen ausgeführt. Der Verlauf der so erhaltenen Polarisationskurven zeigt, daß sich die Kurve der reinen Mastixlösung fast der für unendlich kleine Teilchen geforderten theoretischen Kurve anschließt, wogegen die Kurven der Lösungen mit Stärkezusatz unter 90° schwächer polarisiert sind und ihr Maximum gegen größere Winkel zu verschieben scheinen, und zwar das um so mehr, je größere Teilchen der Lösung zugesetzt sind.

In den Experimenten Isnardis (57) wird der Versuch gemacht, die Gansche Methode der Formbestimmung subultramikroskopischer Teilchen aus der Depolarisation auf verschiedene trübe Medien anzuwenden. In Übereinstimmung mit der Theorie für nichtmetallische Teilchen ist bei konzentrierteren kolloidalen Gummigutt- und Mastixlösungen die Depolarisation eine Funktion der Konzentration, die bei unendlicher Verdünnung sehr klein wird, was, im Sinne von Gans gedeutet, keinerlei Schluß auf die Teilchengestalt gestattet. Kritisch sei dazu bemerkt, daß es sich bei den beobachteten Teilchen um ultramikroskopische, bei den theoretisch betrachteten aber um subultramikroskopische handelt. Da bei metallischen Lösungen die Depolarisation vom Konzentrationsgrad unabhängig ist, so werden aus ihr bei kolloidalen, durch Ultrafiltration hergestellten *Ag*-Lösungen direkt etwaige Abweichungen von der Kugelgestalt abgeleitet; diese im allgemeinen ganz beträchtliche Depolarisation wird mit abnehmender Teilchengröße ganz klein, woraus auf genäherte Kugelgestalt nur bei den kleinsten Teilchen geschlossen wird. Immerhin ist es möglich, daß auch hier die Teilchen noch nicht subultramikroskopisch sind, und die vorhandene Depolarisation (sowie bei ultramikroskopischen Kügel-

chen) von der optischen Beschaffenheit des Teilchenmaterials herrühren kann und noch nicht auf die Teilchenform zurückgeführt werden muß.

Die bisher zur Besprechung gelangten Arbeiten über die Polarisation des von kleinsten Teilchen diffus zerstreuten Lichtes beruhen stets auf Beobachtung einer statistischen Überlagerung von Einzeleffekten (einschließlich sekundärer Erscheinungen), über die man selbst bei zeitweiser ultramikroskopischer Kontrolle der Eigenschaften des ganzen dispersen Systems nichts Sicheres auszusagen vermag. Diese Tatsache führt zur Erkenntnis, daß man das physikalische Problem der Polarisation des Lichtes an kleinsten Teilchen nur an einzeln sichtbar gemachten Einzelteilchen (womöglich an einem einzigen) experimentell lösen kann. Wenn auch experimenteller Schwierigkeiten wegen die Beobachtung und Messung der Polarisation an einzelnen Teilchen noch nicht nach allen Richtungen erfolgt ist, so liegen immerhin viele interessante qualitative Aussagen vor, die schon manche sichere Schlüsse über Teilchendetails gestatten.

Solche Polarisationsbeobachtungen an einzelnen in einem Medium mit vielen solchen Teilchen befindlichen ultramikroskopischen Teilchen wurden von Siedentopf (44) bei der Untersuchung von künstlich gefärbtem Steinsalz mit Nicol im Ultramikroskop angestellt und führen zu notwendigen Folgerungen über die Teilchenformen des Natriums im gefärbten Steinsalz. Während bei kugelförmigen Teilchen die Polarisationsebene des diffus zerstreuten Lichtes parallel zur Hauptbeugungsebene sein muß (normale Polarisation), kann sie bei asphärischen Teilchen, von denen sich ein oder zwei Dimensionen der Wellenlängendimension nähern, je nach der Stellung der Teilchen gegen die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes eine andere Lage haben (anormale Polarisation). Die Beobachtung an einzelnen Beugungsscheibchen im Steinsalz zeigt, daß neben den vielen normal polarisierten auch solche existieren, die anormal polarisiert sind, und zwar auch untereinander ihr Intensitätsmaximum in verschiedenem Azimut haben. Dies konnte bei diesen Experimenten dadurch sehr leicht demonstriert werden, da bei Beleuchtung mit senkrecht zur Visionsebene polarisiertem Licht und Beobachtung auf einem auf dem Mikroskopokular rotierenden Analysator die normal polarisierten Beugungsscheibchen aus dem Bilde verschwinden und die übrigen verschieden anormal polarisierten je nach ihrer zufälligen Lagerung gegen die Hauptbeugungsebene in einer bestimmten Aufeinanderfolge ausgelöscht werden. Es zeigte sich dabei, daß die normal polarisierten Beugungsscheibchen im allgemeinen von Teilchen in den homogenen wolkenförmigen Anordnungen der kleineren

Teilchen, die anormal polarisierten hingegen von den kettenförmig angeordneten der größeren Teilchen herrühren. Anormale Polarisation war ebenso bei orthogonaler Anordnung der Beleuchtungs- und Beobachtungsanordnung als bei koaxialer vorhanden. Die an manchen einzelnen Teilchen festgestellte anormale Polarisation veranlaßte Siedentopf — da er bloße optische Anisotropie ausschließt — jenen isotropen Teilchen nadel- oder blättchenförmige Gestalt zuzuschreiben, wogegen die normal, wenn auch nicht vollständig polarisierten aus Gründen eines regelmäßigen Polychroismus bei verschiedener Anordnung der Teilchen (siehe Abschnitt 3) isotrope Kügelchen sein müssen.

Einige zum Zwecke des Nachweises der Kugelgestalt kleiner elektrisch zerstäubter *Au*-Teilchen angestellte Vorversuche über die Polarisation an einem einzelnen Teilchen wurden von Tank (24) ausgeführt. In einem Ultrakondensator wurde ein Teilchen durch ein elektrisches Feld schwebend erhalten, seitlich mit polarisiertem Licht beleuchtet und senkrecht dazu mit einem Nicol beobachtet. In zwei zueinander senkrechten Richtungen erwies sich das zerstreute Licht als vollständig linear polarisiert, was für kugelförmige Teilchen nicht der Fall sein konnte; daraus schloß er auf die Kugelgestalt der kleinen *Au*-Teilchen.

Für viele optisch sehr verschiedene Teilchenmaterialien wurden die Polarisationsverhältnisse an einem von allen anderen isolierten Einzelteilchen in Gase von Schirmann (49) nach mehreren Richtungen hin untersucht. Die Serie von Experimenten hatte im Anschluß an eine theoretische Studie über die Dispersion der Polarisation an isotropen kugelförmigen Ultramikronen und deren Konsequenzen das Ziel, innerhalb eines größeren Versuchsmaterials jene Fälle zu realisieren, bei denen als Analogon zu den normalen Polarisationserscheinungen an unendlich kleinen, also einzeln nicht mehr sichtbar zu machenden Teilchen, die komplizierteren normalen Polarisationserscheinungen der ultramikroskopischen Teilchen allein in Erscheinung treten. Die bis nun zur Verfügung stehenden Kriterien zur Unterscheidung der Kugelform des Einzelteilchens von anderen Formen ermöglichten nun die Auswahl der kugelförmigen Teilchen. Das Einzelteilchen, das bei den ersten Versuchen in einem Ultraplattenkondensator senkrecht zu den beleuchtenden Strahlen sowohl im Schwerefeld fallend und im elektrischen Feld steigend, als auch schwebend mit einem Nicol über dem Mikroskopokular beobachtet wurde, zeigte je nach seiner optischen Materialeigenschaft und seinem Radius kleinere oder größere Depolarisation, und zwar Metalle geringe, Halbleiter und Dielektrika im allgemeinen

größere Depolarisation ganz in Übereinstimmung mit der Theorie für isotrope Kügelchen. Daß es sich in den ausgewählten Fällen um eine Realisation des theoretischen Falles handelt, erhellt auch noch aus den neuesten Gansschen (26) theoretischen Betrachtungen über das Erkennen der Formen äußerst kleiner Teilchen aus der Depolarisation. Wenn es sich auch bei diesen um subultramikroskopische Teilchen handelt, so ist immerhin doch ein Schluß auf einen Übergang dieser amikroskopischen (Dimensionen) auf jene kleinsten noch ultramikroskopisch sichtbaren Dimensionen erlaubt. Während bei Formabweichungen äußerst kleiner Teilchen nach der Gansschen Theorie die Depolarisation bei nichtmetallischen Teilchen äußerst klein ist, bei metallischen aber größer ist, verhält sich die Depolarisation in bezug auf den Charakter des Materials bei den obigen Experimenten mit den kleinsten ultramikroskopischen, kugelförmigen Teilchen gerade umgekehrt. Diese Versuche über die Polarisation am Einzelteilchen sollen fortgesetzt und durch eine geeignete „photopolarimetrische Anordnung für Ultramikroskopie" nach verschiedenen Richtungen hin vervollkommnet werden.

Durch Analyse der Polarisation am Einzelteilchen wird numehr die empfindlichste Seite der Optik kleinster Teilchen sowie ein zuverlässiges Auskunftsmittel über Teilchenformen der Forschung zugeführt.

3. Die Dispersion der Polarisation und der Polychroïsmus von kugelförmigen und nichtkugelförmigen Teilchen bei Gesamt- und Einzelbeobachtung.

Eine der interessantesten Erscheinungen des diffus zerstreuten Lichtes ist die Dispersion seiner Polarisation, d. i. die Abhängigkeit der Polarisationskurven von der Wellenlänge. Trotzdem dieser Erscheinung neben der Empfindlichkeit der Polarisation noch die der Dispersion innewohnt, sie folglich als Erforschungsmittel der Teilcheneinzelheiten vorzüglich geeignet ist, hat man sich mit ihr erst in jüngster Zeit ernstlich beschäftigt.

Die ersten Beobachtungen dieser Erscheinung sind wieder von der meteorologischen Optik ausgegangen. Auch auf diesem Gebiete war Tyndall (27) Pionier. Er stieß bereits bei seinen ersten Versuchen mit den beleuchteten Dampfwolken auf eine Erscheinung, die er „residual blue" nannte. Während bei einer tiefblauen Strahlung der Wolkenelemente vollständige Polarisation herrscht, ist bei weißlichen Wolkenelementen die Strahlung bloß partiell polarisiert; dabei erweisen sich bei polariskopischer Untersuchung die langwelligen Farben

noch als polarisiert, das Blau aber als unpolarisiert. Dieses Tyndallsche „residual blue“ bei weißlichglänzenden Wolken fand Bock (58) auch bei Experimenten mit dem weißglänzenden Dampfstrahl vor.

Die erste messende Verfolgung der spektralen Polarisation geht auf Pernter (38) zurück, der zum Unterschied gegen Tyndall und Bock, bei denen bei weißlicher Tönung der Strahlung das Blau unpolarisiert ist, findet, daß senkrecht zu den beleuchtenden Strahlen alle Farben, auch das Blau und Violett polarisiert sind, wenn auch um so weniger, je kurzwelliger die Farben sind. Die Pernterschen photopolarimetrischen Beobachtungen beziehen sich auf verschieden konzentrierte Mastixlösungen, die mit bestimmten Teilen des prismatischen Bogenlichtspektrums beleuchtet waren. Bei den höherprozentigen Emulsionen war eine regelmäßige Dispersion der maximalen Polarisation vorhanden, das Polarisationsmaximum lag für Rot noch bei 90° oder nahe daran, für Grün und Violett gegen 7° davon entfernt. Diese normale Verschiebung des Polarisationsmaximums bei Abnahme der Wellenlänge hatte dann zur Folge, daß senkrecht zu den einfallenden Strahlen die spektrale Polarisation für Rot, Grün und Blau verschieden groß war, und zwar für ziemlich blaue Töne des diffus zerstreuten Lichtes so, daß im Grün die größte, im Rot fast durchwegs die kleinste und im Blau eine mittlere Polarisation auftrat, für stark weißliche Töne des diffus zerstreuten Lichtes so, daß die roten Strahlen am stärksten und die Strahlen anderer Farbe mit abnehmender Wellenlänge immer schwächer polarisiert waren. In neuester Zeit hat nun v. Hauer (56) die Pernterschen Resultate überprüft und bezüglich der Dispersion der Polarisation gefunden, daß schwach konzentrierte Mastixlösungen niemals ein Polarisationsmaximum im Grün haben, sondern, daß dieses bei Pernter durch Beimengung von falschem Licht (welches im Grün, wo die subjektive Helligkeit am größten ist, am wenigsten depolarisierend wirkt) bloß vorgetäuscht wird. Das Polarisationsmaximum ist bei kleinerer und größerer Konzentration der Lösung im Rot und kommt durch Zusatz gröberer Teilchen, z. B. zerriebener Kreide, ins Blau.

Diese Ergebnisse über die spektrale Polarisation an trüben Medien lassen bereits den Schluß zu, daß die Dispersion der Polarisation bei diesen nicht bloß von der Konzentration (infolge sekundärer Wirkung), sondern auch von der Größe der Teilchen in der Lösung (infolge des Verhältnisses der Größe zur Wellenlänge) abhängt.

Ebensowenig systematisch und eine eindeutige Erklärung zulassend, wie die Untersuchungen an trüben Medien über die spektrale Polari-

sation in normaler Richtung zu den einfallenden Strahlen sind auch die an Metallkolloiden.

Solche Untersuchungen wurden von Ehrenhaft (53) unter dem Winkel der maximalen Polarisation im spektral zerlegten Bogenlicht angestellt. Zum Unterschied von Arsensulfid (Polarisationsmaximum unter 87° 5′), bei dem das spektrale Polarisationsmaximum im Orange liegt, polarisieren *Ag*, *Au* und *Pt*-Kolloide im allgemeinen das grüne Licht wesentlich stärker als das rote und blaue, unabhängig von der Konzentration; bloß ein kolloidales *Au* zeigt, unter 90° gemessen, eine vom Rot gegen das Violette abfallende Polarisationsgröße.

Dies sind die einzigen vorhandenen Experimente über die Dispersion der Polarisation. Sie zeigen wie vernachlässigt das Studium der so überaus interessanten Erscheinung bis vor kurzem war. Allerdings hat die bis dahin auch ziemlich vernachlässigte theoretische Seite erst in jünster Zeit [Schirmann (25)] wieder Fortschritte gemacht und auf die experimentelle Seite des Problems fördernd eingewirkt.

Ein wenig besser steht es mit der Beobachtung des Pleochroïsmus oder Polychroïsmus des diffus zerstreuten polarisierten Lichtes. Darunter versteht man bekanntlich den stetigen Farbenwechsel des teilweise polarisierten Lichtes bei Drehung eines Analysators um die Visionslinie als Achse. Die im folgenden zu besprechenden Arbeiten, in denen diese Erscheinung zur Beobachtung kommt, beweisen, daß die Ursachen jenes Farbenwechsels sehr verschiedene sein können und entweder auf rein optische Anisotropie der als Teilchenmaterial vorkommenden Materie oder auf Abweichungen von der sphärischen Gestalt der Teilchen oder auf Dispersion der Polarisation zurückgeführt werden können. Demnach kann man auch den Pleo- oder Polychroïsmus als Materie-, Form- und Dispersionseffekt bezeichnen. Es soll auch im folgenden versucht werden die bisher wahrgenommenen polychroïtischen Erscheinungen nach diesen ihren Ursachen zu beurteilen.

Bei den Siedentopf- und Zsigmondyschen (41) Beobachtungen des mit Nicol analysierten seitlich zerstreuten Lichtes von *Au*-Rubingläsern tritt bei großen Teilchen ein Pleochroïsmus auf, z. B. bei den hellblauen Gläsern derart, daß das Rosakupferrot der einen Nicolstellung (Polarisationsebene senkrecht zur Einfallsebene), bei der dazu senkrechten Nicolstellung in geschwächtes Braun verwandelt wird, während die grüne Farbe der kleinen Teilchen in den roten Gläsern in der senkrechten Nicolstellung ohne Farbenänderung stark geschwächt oder fast ausgelöscht erscheint. Da in *Au*-Rubingläsern die einzelnen

Teilchen im Glase ganz ungeordnet gelagert sind, die Farbenänderung bei Drehung des Nicol aber bei gleicher Beugungsfarbe der Teilchen unabhängig von ihrer Stellung stets im selben Sinne erfolgt, so kann es sich in diesem Falle um keinen Form-, sondern bloß um einen Dispersionseffekt handeln; ein Materieeffekt scheint beim isotropen *Au* ausgeschlossen. Nach Schirmanns (25) theoretischen Betrachtungen über den Polychroïsmus von isotropen Kügelchen als Dispersionseffekt ist Polychroïsmus an größeren *Au*-Kügelchen vorhanden, an kleineren aber nicht und die Schwächung ist bei den größeren Teilchen kleiner als bei den kleineren. Diese Übereinstimmung der Theorie mit der Beobachtung an *Au*-Rubingläsern zeigt, daß die *Au*-Teilchen isotrope Kügelchen sein müssen.

Ähnlich verhält es sich mit dem Pleochroïsmus der einzelnen Beugungsscheibchen, den Siedentopf (44) bei einer großen Anzahl der färbenden Teilchen des Steinsalzes beobachten konnte. Die Beugungsscheibchen der Teilchen, welche die blaue Farbe des Steinsalzes verursachen, sind nach der Hauptbeugungsebene teilweise polarisiert, und zwar pleochroïtisch. Der rostbraune Ton der Beugungsscheibchen wird rötlich, wenn die Polarisationsebene des Analysators senkrecht zur Hauptbeugungsebene und mehr gelblich, wenn sie parallel zur Hauptbeugungsebene steht; im letzteren Falle erkennt man bei spektraler Zerlegung mittels des Abbeschen Spektralokulars eine merkliche Schwächung des roten Endes des Spektrums, während bei der ersteren Stellung des Nicols das rote Ende seine Maximalintensität besitzt. Auch andersfarbige Teilchen sind pleochroïtisch, und zwar gilt hier ziemlich allgemein jener Farbenwechsel von langwelligeren zu kurzwelligeren Strahlen. Der pleochroïtische Effekt kann auch im Falle der *Na*-Teilchen des gefärbten Steinsalzes nicht mit der Richtung der Teilchen zusammenhängen, da sie vollkommen ungeordnet liegen. Somit handelt es sich in den Fällen pleochroïtischer *Na*-Teilchen um den Pleochroïsmus als Dispersionseffekt und die davon betroffenen *Na*-Teilchen sind kugelig.

An dieser Stelle sei auch eine Wahrnehmung pleochroïtischer Art erwähnt, die Siedentopf (41, 44) bei *Au*-Rubingläsern und gefärbten Steinsalzkristallen bei starken optischen Systemen gelegentlich gemacht hat, die aber, wie aus späteren Beobachtungen derselben Erscheinung hervorgeht, eine Beugungserscheinung an größeren, noch mikroskopischen Teilchen zu sein scheint; das ist bei einfallendem natürlichem Licht die Abbildung einzelner Teilchen im polarisierten Licht in Doppelscheibchen, so zwar, daß das der Beleuchtungsseite

näher liegende Scheibchen grün und parallel der Hauptbeugungsebene polarisiert ist, das andere rot und senkrecht zur Hauptbeugungsebene polarisiert ist.

Während es sich bei den bisher angeführten polychroïtischen Beobachtungen stets um einen Dispersionseffekt handelt, werden die folgenden Untersuchungen sich mit jenem Polychroïsmus beschäftigen, der besonders als Formeffekt bzw. als Materieeffekt gedeutet werden muß.

Die Cornuschen Experimente über Pleochroïsmus von blauem und violettem parallel zur Hexaederfläche gedrückten Steinsalz wurden von Siedentopf (59) wiederholt bestätigt und ergaben, daß die einzelnen Teilchen alle gleichzeitig je zwei zueinander senkrechte polarisierte Farben aussenden, und zwar grün mit der Polarisationsebene parallel zur gedrückten Fläche und orangerot mit der Polarisationsebene senkrecht zur gedrückten Fläche. Denselben gleichgeordneten Pleochroïsmus gedrückter Teilchen wie bei den *Na*- und *Ka*-Teilchen konnte Siedentopf (60) auch bei gedrückten aus Tropfen kolloidaler Lösungen ausgefallenen *Au*- und *Ag*-Teilchen beobachten. Lagen aber Druck- und Blickrichtung parallel, so änderte sich beim Drehen des Analysators die Farbe der Teilchen nicht; die Beugungsfarbe der grünen Teilchen wurde allerdings durch den Druck (parallel der Sehrichtung) orangerot; sie blieb aber in allen Polarisationszuständen die gleiche. Der starke Pleochroïsmus gedrückter Teilchen, wenn die Druckrichtung senkrecht zur Beobachtungsrichtung liegt, ist darauf zurückzuführen, daß die Teilchen durch den Druck deformiert bzw. dabei die Abstände der Molekeln und Resonatoren innerhalb der Teilchen nach den verschiedenen Richtungen verschieden groß gemacht werden, so daß beim Formeffekt die parallel der kurzen Achse des Teilchens bzw. beim Materieeffekt die parallel der engsten Molekelabstände des Teilchens liegenden Schwingungen kürzere Wellenlängen und die dazu senkrecht längere Wellenlängen aussenden. Es ist also in den angeführten Fällen von Polychroïsmus der schwächere Dispersionseffekt vom stärkeren Form- bzw. Materieeffekt überlagert.

Um Polychroïsmus als reinen Formeffekt (bzw. Materieeffekt) handelt es sich jedenfalls bei den Untersuchungen Fürths (50) mit Nicol vor dem Mikroskopokular, der bei manchen *Ag*-Teilchen eine Farbenänderung bei Drehung des Analysators konstatierte und bei einigen Einzelteilchen auch spektralphotometrisch verfolgte. Bei *Au*-Teilchen tritt diese Farbenänderung niemals ein. Da nur koaxiale Beleuchtung (im Paraboloidkondensor) angewandt wird, somit aus Symmetriegründen keine Polarisation des abgebeugten Lichtes, also kein

Polychroïsmus als Dispersionseffekt stattfinden kann, so bleibt nur die Möglichkeit für den Formeffekt bzw. Materieeffekt vermutlich durch die Zerstäubung der *Ag*-Teilchen im Gleichstromlichtbogen zu asphärischen Teilchen. Dafür spricht auch die von andern abweichende Form der spektralen Energiekurven, die an solchen Einzelteilchen ohne und mit Analysator mit dem „Spektralphotometer für Ultramikroskopie" aufgenommen worden sind.

Da bei vielen polychroïtischen Erscheinungen der polarisierten diffusen Ausstrahlung analog den polychroïtischen Erscheinungen bei dünnen Metallspiegeln (61) die Ursachen einerseits in Abweichungen von der sphärischen Gestalt der Teilchen, andererseits in Inhomogenitäten des von Druck- oder Zugspannungen beeinflußten Teilenmaterials gefunden wurden (wie beim Druckexperiment oder bei der elektrischen Zerstäubung), so vermutete man auch bei den ersten Wahrnehmungen jenes unzweifelhaft in Erscheinung getretenen polychroïtischen Beugungsphänomens an isotropen sphärischen Teilchen, etwa einen Form- bzw. Materieeffekt, da man noch keine wahrscheinlichere Erklärung hatte. Auch die vereinzelten experimentellen Ergebnisse der Dispersion der Polarisation trugen noch nichts bei zu dem wichtigen Erkennen eines aus dieser Dispersion folgenden Polychroïsmus.

Erst die theoretischen Betrachtungen über die Dispersion der Polarisation und des Polychroïsmus als Dispersionseffekt an ultramikroskopischen Einzelteilchen von Schirmann (25) haben das Vorhandensein eines solchen Effektes an isotropen Kügelchen beliebigen optisch kontrastreichen Materials theoretisch erwiesen. Die im Anschluß daran zur Realisation und Überprüfung dieses Falles unternommene Experimentaluntersuchung (49) hat die theoretischen Resultate vollkommen verifiziert. Die Untersuchung, die im Ultraplattenkondensator als Beobachtungskammer bei Beleuchtung mit konzentriertem, schwach konvergentem Bogenlicht und Beobachtung mit Analysator auf dem Mikroskopokular je an einem einzigen von andern isolierten, im elektrischen Feld gegen das Schwerefeld schwebend erhaltenen Teilchen im Gase angestellt wurde, bezieht sich u. a. auch auf mehrere derartige metallische (*Hg*, *Zn*, *Cd*, *Se* metallisch), halbmetallische (*Se* amorph) und isolierende (*S*, Öl, Feuchtigkeitsnebel) Teilchenmaterialien, welche, nach der Kondensationsmethode in den dispersen Zustand versetzt, die Kugelgestalt der einzelnen Teilchen verbürgen. Alle diese Einzelteilchen sind, soweit sie nicht größer als die Lichtwellenlänge sind, polychroïtisch, und zwar die größeren mehr, die kleineren weniger. Der Grad des Polychroïsmus hängt von den optischen Eigenschaften des

Teilchen- und Umhüllungsmaterials ab und ist für die metallischen und halbmetallischen Teilchen größer als für die dielektrischen. In allen Fällen, in denen die Polarisationsebene des teilweise polarisierten Lichtes parallel der Hauptbeugungsebene liegt, ist das parallel der Hauptbeugungsebene polarisierte Licht langwelliger, das senkrecht zur Hauptbeugungsebene polarisierte kurzwelliger (positiver Polychroïsmus); nur in zwei Fällen, in denen die Polarisationsebene des teilweise polarisierten Lichtes senkrecht zur Hauptbeugungsebene liegt, ist der Farbenwechsel beim Drehen des Analysators umgekehrt (negativer Polychroïsmus). Letzteres geschieht bei den instabilen Modifikationen des *S* und *Se*. Daß der Polychroïsmus hier ein reiner Dispersionseffekt ist, beweist die Tatsache, daß die Polarisationsebene und die Farbenänderungen stets dieselben bleiben, wie immer auch das Einzelteilchen im elektrischen Felde gerichtet wird.

Die teilweise bereits von Siedentopf (44) beschriebene Erscheinung der verschieden polarisierten und verschieden gefärbten Doppelscheibchen wurde hier an einzelnen, bereits mikroskopischen, die Eigenfarbe reflektierenden *S*-, *Se*- und Rauchteilchen, jedoch nur bei starken optischen Systemen beobachtet. Ein solches bei der Nicolstellung mit der Schwingungsrichtung senkrecht zur Hauptbeugungsebene grün-rot beugendes Doppelscheibchen wird hier in der darauf senkrechten Nicolstellung komplementär gefärbt. In diesem Falle handelt es sich um keinen Dispersionseffekt mehr, da die betreffenden Teilchen schon zu groß sind und bei Auflösung mit schwächerer Optik überhaupt nicht polychroïtisch sind.

Die andere Art Polychroïsmus des polarisierten Lichtes an ultramikroskopischen isotropen sphärischen Teilchen, die bei Änderung der Visionsrichtung in Erscheinung tritt und gleichfalls aus der Theorie der Dispersion der Polarisation ableitbar ist, soll demnächst als Fortführung der obigen Experimentaluntersuchung am Einzelteilchen zur Untersuchung gelangen.

Wohl sind die Erscheinungen der Dispersion der Polarisation und des Polychroïsmus wesentlich kompliziert, jedoch für die gründliche Erforschung der Teilchennatur bei Einzelbeobachtungen von wesentlicher Bedeutung.

4. Die Absorption und die Farbe, die Doppelbrechung und der Pleochroïsmus der durchgehenden Strahlung von dispersen Systemen.

Das durch ein disperses System direkt hindurchgehende Licht wird erstens durch die seitliche Ausstrahlung der Teilchen (konservative

Dämpfung) und zweitens durch die reine Absorption in den Teilchen (konsumptive Dämpfung) geschwächt, und zwar geschieht die aus diesen beiden selektiven Teilen zusammengesetzte Absorption auch selektiv; dem hindurchgegangenen Licht werden also jene von der Absorption betroffenen Wellenlängen fehlen, es wird eine Färbung annehmen, die bei weißem einfallendem Licht zur absorbierten komplementär ist. In jenen Fällen, in denen eine selektive Polarisation stattfindet, ist das durchgehende Licht auch pleochroïtisch. Da bei den trüben Medien mit isolierenden eingebetteten Teilchen die Absorption mit der seitlichen Ausstrahlung identisch und somit das durchgehende Licht zum ausgestrahlten komplementär ist, so sind bloß die Absorptionsverhältnisse bei dispersen Gebilden mit absorbierenden Teilchen von Interesse.

Von den ältesten Versuchen über die Eigenschaften des durch disperse Gebilde bestimmter Art hindurchgegangenen Lichtes sollen die von Ambronn (62) und Ambronn und Zsigmondy (63) erwähnt werden, nämlich über Doppelbrechung und Pleochroïsmus von verschiedenartigen, mit kleinsten Teilchen absorbierender Substanzen gefärbten Fasern und Streifen, Erscheinungen, welche auf der Verschiedenheit der Absorptionsspektren in den verschiedenen Schwingungsrichtungen beruhen. Die Beobachtungen beziehen sich auf pflanzliche und tierische Fasern, ferner Gelatinestreifen, in denen die färbenden kleinen *Au*- und *Ag*-Teilchen entweder durch eine Reduktion der einwirkenden Salze oder durch eine Präparierung mit den betreffenden kolloidalen Lösungen fein verteilt werden. Lag die Polarisationsebene des Analysators parallel zur längeren Achse der Elastizitätsellipse der Faser, so war die Farbe des durchfallenden Lichtes hellgelb oder hellgrün, lag sie senkrecht dazu, so war die Farbe blaugrün oder auch rotviolett: Also, wie bei der Absorption zu erwarten, die umgekehrten Farbenverhältnisse wie bei der seitlichen Ausstrahlung. Ein Vergleich mit den ebenfalls doppelbrechenden und pleochroïtischen dünnen Metallschichten zeigt, daß die Ungleichwertigkeit der Richtungen in den gefärbten Streifen auf die durch die anisotropen Eigenschaften der Fasern hervorgerufene gleichsinnige Orientierung der eingelagerten, räumlich oder materiell anisotropen Teilchen zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu diesen deutlich doppelbrechenden und pleochroïtischen anisotropen dispersen Systemen, stehen die nicht doppelbrechenden trüben Medien, wie die *Au*-Rubingläser und gefärbten Steinsalzkristalle, die von Siedentopf und Zsigmondy (41) und von Siedentopf (44) auf ihre Absorption, bzw. ihre Farbe im durchfallenden Licht untersucht wurden. Frisch geschmolzene Rubingläser sind farblos, ange-

laufene Gläser, in denen das *Au* in den verschiedensten Zerteilungen vorkommt, sind blau, violett und rot in verschiedenen Nuancen. Natürlich und künstlich gefärbtes Steinsalz ist je nach der Entstehungsart des darin fein verteilten Alkalimetalles besonders blau, violett, aber auch dunkel- und lazurblau, lavendelblau, grünlich, rötlich und gelblich, purpur- und scharlachfarbig; die optisch leeren Präparate sind meist hellgelb. Die Farben des durchfallenden Lichtes sind zu denen des diffus ausgestrahlten nahezu komplementär und gehen wie diese bei Temperaturänderungen reversibel ineinander über.

Werden solche isotrope trübe Medien z. B. durch einen Druck anisotrop, wie die gedrückten, aus Tropfen kolloidaler *Au*- und *Ag*-Lösungen auf Glas niedergeschlagenen Teilchen (60) oder die zu einer Hexaederfläche gedrückten farbigen Steinsalzkristalle (59), so werden sie doppelbrechend und pleochroïtisch und zwar so, daß die rote Farbe des durchfallenden Lichtes parallel, die blaue senkrecht zur gedrückten Fläche bzw. der Längserstreckung der deformierten Teilchen polarisiert ist. Dieselben Farben und Polarisationen treten auch ein, wenn der von außen auf das disperse System einwirkende Druck durch Drucke im System selbst ersetzt wird, wie z. B. bei kolloidalen Metallniederschlägen auf Glasflächen oder bei eintrocknenden *Au*-Gelatineschichten.

Im Anschluß daran seien die von Kirchner und Zsigmondy (64) beobachteten Farbenänderungen beim Eintrocknen und Aufquellen von *Au*- und *Ag*-Gelatineplatten im durchfallenden Lichte angeführt: Diese Präparate sind in der Durchsicht im trockenen Zustand blau bzw. violett, im feuchten Zustand rot. Der Farbenumschlag beim Anfeuchten ist von einer Verengung des Absorptionsbandes und Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen das blaue Ende des Spektrums begleitet. Die mikroskopische Beobachtung im durchfallenden Licht ließ erkennen, daß die eingetrocknete Masse aus einem Gemenge intensiv gefärbter, sehr kleiner *Au*-Gelatineklümpchen, in reiner farbloser Gelatine eingebettet, bestand. Diese Tröpfchen erwiesen sich, ultramikroskopisch aufgelöst, als kolloidale *Au*-Lösung in Gelatine, deren einzelne *Au*-Teilchen 1,1 μ voneinander abstehen. Während Kirchner und Zsigmondy auf Grund ihres experimentellen Befundes die Ursache des reversiblen Farbenumschlages in diesen *Au*-Gelatinemischungen in einer durch das Eintrocknen und Aufquellen bewirkten Abstandsänderung der Teilchen bei der Klümpchenbildung und -auflösung (nicht in einer Teilchenvergrößerung) vermuten, sucht Siedentopf auf Grund seiner obigen Experimente eine Erklärung dafür in einer Deformation der

vorher annähernd kugeligen Teilchen durch die beim Trocknen der Gelatine entstandenen beträchtlichen Drucke senkrecht zur Oberfläche.

Die folgenden Untersuchungen, die sich mit der messenden Verfolgung der Absorptionsspektra mittels des König-Martensschen Spektralphotometers bei kolloidalen Metallösungen mit flüssigem Dispersionsmittel beschäftigen, zeigen, daß die Absorption nicht wie bei gewöhnlichen trüben Medien einfach mit abnehmender Wellenlänge zunimmt, sondern daß sie eine selektive Absorption ist.

Die Ehrenhaftschen (53) Messungen der Absorptionsspektra geben folgendes Ergebnis: Während bei kolloidalem *Au* roter Farbe um $\lambda = 520\,\mu\mu$, bei kolloidalem *Pt* brauner Farbe um $\lambda = 480\,\mu\mu$ bereits im sichtbaren Licht ein breites Absorptionsband nachweisbar ist, tritt bei grünbraunem *Ag* ein solches um $\lambda = 380\,\mu\mu$ im Ultravioletten auf.

Ähnliche Resultate erhält Müller (54) hinsichtlich der Lage der Absorptionsmaxima. Durch Altern einer Metallösung oder durch Säurezusatz ändern die Lösungen vor dem Ausfallen des Metalls zugleich mit der Polarisation der diffusen Strahlung ihre Farbe in der Durchsicht. Der Zusatz einer Spur eines „Schutzkolloids" verhindert diesen Farbenwechsel und das Ausfallen des Metalls ohne Einfluß auf das Weiterwandern des Polarisationsmaximums.

Aus den Steubingschen (42) spektralphotometrischen Aufnahmen der Absorptionskurven verschiedenfarbiger *Au*-Hydrosole ergibt sich, daß die roten Lösungen ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 525-530\,\mu\mu$, die blauen ein Minimum bei $\lambda = 490\,\mu\mu$ und ein Maximum schwankend im Gelb-Orange-Rot haben und die violetten Lösungen eine Absorption, wie sie einer Mischung aus roter und blauer Lösung entspricht.

Es folgen dann eine Reihe spektralphotometrischer Absorptionsmessungen von Gans (65) und Steubing (42) an fein dispersen kolloidalen *Ag*- und *Au*-Lösungen und von Gans und Calatroni (66) an solchen kolloidalen *Pt*-Lösungen, die, mit den nach der Gansschen Theorie für amikroskopische Kügelchen, Stäbchen und Scheibchen berechneten Absorptionskurven verglichen, einen Schluß auf die Teilchenform in den Lösungen gestatten. Aus den sehr empfindlichen Absorptionskurven für die sowohl nach der elektrischen Zerstäubungsmethode als auch auf chemischem Wege erzeugten und durch Ultrafiltration von den größeren Teilchen befreiten kolloidalen Edelmetallösungen ergibt sich, daß sowohl die *Au*- und *Ag*-, als auch die *Pt*-Amikronen mit großer Annäherung Kugelgestalt haben müssen.

Dieselben Resultate bezüglich der Kugelgestalt wie Gans (65) für kolloidales *Au* und *Ag* und Perrin (67) für kolloidale Mastixteilchen folgen u. a. auch aus den Fließversuchen von Dießelhorst und Freundlich (68). Das von diesen angewandte Verfahren zur Feststellung der Form kolloidaler Teilchen beruht auf der durch Strömungen infolge einer Bewegung (z. B. durch Fließen oder Rühren) in der Lösung hervorgerufenen Schlierenbildung, sobald sich die ungeordneten, nicht kugelförmigen Teilchen je nach der Richtung der Strömungslinien ihrer Länge nach anordnen. Nicht nur aus der Intensität des Tyndalllichtes, sondern auch aus der Stärke der Absorption, die, wenn die längste Ausdehnung der Teilchen parallel zur Richtung des elektrischen Lichtvektors liegt, stark und wenn sie senkrecht zur Richtung des elektrischen Vektors liegt, schwach sind, kann man Stäbchen und Scheibchen von Kugeln deutlich unterscheiden. So erweisen sich die Teilchen z. B. in Vanadinpentoxyd- und Wolframsäuresol als stäbchenförmig, z. B. in $Fe(OH)_3$- und Graphitsol als zum Teil scheibchenförmig und z. B. in *Ag*-, *Au*-, *Pt*-, $Al(OH)_3$-, As_2S_3- und Mastixsol als kugelförmig. Diese Resultate stimmen mit mikroskopischen und ultramikroskopischen Befunden und Schlüssen vollkommen überein.

Die mit der Absorption zusammenhängeude Verdunkelung und Aufhellung des durchgehenden Lichtes bei verschiedenen Analysatorstellungen ist mit Pleochroïsmus verknüpft, und zwar ist das dunklere Licht mehr rot, das hellere mehr gelb. Spektralphotometrisch zerlegt zeigten die durchgelassenen Strahlen ein Spektrum von $\lambda = 740—555\ \mu\mu$, und zwar die lichtschwächeren ein Spektrum, das von längeren Wellen bloß bis $\lambda = 582\ \mu\mu$ reichte, die lichtstärkeren eines, bei dem noch ein Stück des grünen bis $\lambda = 542\ \mu\mu$ hinzutrat.

Merkwürdigerweise bietet die Doppelbrechung und der Pleochroïsmus der anisotropen trüben Lösungen keine zuverlässige Methode der Teilchenformbestimmung. Denn die Tatsache, daß bloß das stäbchenförmige Vanadinpentoxyd und das fast kugelförmige alte $Fe(OH)_3$ stark doppelbrechend und pleochroïtisch sind, spricht sehr zugunsten der Auffassung der beiden Autoren, daß die Doppelbrechung wesentlich durch anisotropen Bau der Moleküle bedingt ist und weniger durch anisotrope Gestalt der Teilchen. Trotzdem diese bei den anisotropen trüben Medien erst bei starker Verdünnung ultramikroskopisch auflösbar werden, sind Doppelbrechung und Pleochroïsmus in diesen anisotropen Medien kleiner als bei festen und flüssigen Kristallen, weil in diesem Fall alle Moleküle wirksam sind, in jenem bloß die Teilchen und deren Moleküle. In diesem Zusammenhang wird auf den Unter-

schied zwischen Kristall, bei dem die Molekeln im Raumgitter angeordnet sind, und optisch anisotroper Masse hingewiesen, bei der die Molekelschwärme wie in anisotropen Schmelzen angeordnet sind.

Das optische Verhalten anisotroper kolloidaler Lösungen im durchgehenden Licht für den Fall, daß die Strömungsrichtung parallel der Beobachtungsrichtung liegt [wie z. B. beim V_2O_5 [Dießelhorst und Freundlich (69)], soll hier keine gesonderte Besprechung finden, sondern im nächsten Abschnitt zusammen mit den analogen Eigenschaften der kolloidalen Lösungen im elektrischen und magnetischen Felde betrachtet werden.

Die über die Absorption von Flammen bisher vorliegenden Messungen haben einen starken Anstieg der Absorption mit der Wellenlänge ergeben. In letzter Zeit sind auf Grund von Temperatur- und Emissionsmessungen an der Flamme der Hefnerkerze Senftleben und Benedict (43) gleichfalls zu einem derartigen Verlauf der Absorptionskurve gelangt, der im Gegensatz zu dem im gleichen Spektralgebiet annähernd konstanten Absorptionsverhalten der massiven Kohle steht. Der sogar quantitativ mit dem experimentellen Befund übereinstimmende theoretische Absorptionsverlauf mit der Wellenlänge, der aus der Beugungstheorie des Lichtes für kleinste Kohlenstoffteilchen folgt, enthält zugleich die Erklärung für das von der massiven Kohle abweichende Verhalten der Absorption der Flamme, nämlich in dem in derselben fein verteilten Kohlenstoff. Aus dem Wert für das Absorptionsvermögen läßt sich die Zahl der Kohlenstoffteilchen pro Volumseinheit zu $9{,}8 \cdot 10^8$ bestimmen.

Die Erscheinungen der Doppelbrechung und des Pleochroïsmus des durch ein disperses System durchfallenden Lichtes, in welchem infolge mechanischer Strömungen die vorher ungeordnet liegenden Teilchen gerichtet werden, leiten ihrem Wesen nach zu den elektro- und magnetooptischen Erscheinungen an kleinsten Teilchen über.

5. Die elektro- und magneto-optischen Effekte von dispersen Systemen.

Elektro- und magneto-optische Erscheinungen von dispersen Systemen sind im engeren Sinn eigentlich bloß die Abweichungen von den gewöhnlichen spontan eintretenden optischen Erscheinungen an kleinsten Teilchen, hervorgerufen durch ein transversales oder longitudinales elektrisches oder magnetisches Feld. Der Vergleich des optischen Verhaltens mit und ohne Feld läßt den alleinigen Einfluß des Feldes auf das disperse Gebilde sofort erkennen. In welcher Weise das Feld ein-

wirkt, darüber läßt sich vorläufig, solange keine numerischen Beziehungen zu einer direkt anwendbaren Form der Theorie bestehen, nichts Sicheres aussagen. Als fruchtbare Arbeitshypothese hat sich, allerdings nicht ausnahmslos, die Orientierungshypothese erwiesen, so zwar, daß die nicht unbeträchtlichen Abweichungen aus anisotropem Molekelbau abgeleitet werden müssen. Die hier in Betracht kommenden Effekte sind die elektrische und magnetische Doppelbrechung, der elektrische und magnetische Pleochroismus und die magnetische Drehung der Polarisationsebene in longitudinalen und transversalen Feldern.

Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden von Majorana (70) unternommen in der Absicht, das magnetische Analogon zum elektrooptischen Kerreffekt zu finden. Er ließ ein paralleles Lichtstrahlenbündel durch einen Nicol in eine magnetische Lösung (von Eisenchlorid, Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat), die einem sehr starken magnetischen Felde ausgesetzt war, einfallen und beobachtete das durchfallende Licht mit einem Analysator. Die Richtung der magnetischen Kraftlinien war in einem Fall senkrecht, im andern parallel zur Verbindungslinie der beiden gekreuzten Nicols.

War die Polarisationsebene des beleuchtenden Lichtes parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien, so blieb das Gesichtsfeld auch bei Erregung des Magnetfeldes dunkel, war sie aber unter 45^0 geneigt, so wurde es hell; je nachdem es (bei verschiedenen Lösungen) durch eine senkrecht oder parallel zu den Kraftlinien komprimierte Glasplatte unmittelbar vor dem Analysator wieder erhellt wurde, zeigten verschiedene Lösungen ein Verhalten gleich dem eines optisch positiv oder negativ einachsigen Kristalls. Der positive und negative Charakter der Doppelbrechung ist nicht nur von der Art der magnetischen Lösung (Herkunft, Bereitungsweise, Alter usw.), sondern auch von der Feldstärke abhängig. Das gleiche gilt von den andern zwei Erscheinungen, nämlich vom magnetischen Pleochroismus und der bimagnetischen Rotation der Polarisationsebene.

Auch die Erwartung, daß die intensiv gefärbten aktiven *Fe*-Lösungen im Magnetfelde pleochroitisch werden, wurde von Majorana bestätigt. Das Spektrum des durchfallenden Lichtes, das (ohne Magnetfeld) vom Rot bis zum Grün reicht, wird durch ein transversales Magnetfeld glänzender und breiter, außer beim Umkehrpunkt der Doppelbrechung. Durch einen Nicol mit dem Hauptschnitt parallel zu den Kraftlinien betrachtet, zeigt sich bei geringen Feldstärken (positive Doppelbrechung) geringe Helligkeitsabnahme und Verengung des Spektrums, bei größeren Feldstärken (negative Doppelbrechung) erhebliche

Helligkeitszunahme und Verbreiterung des Spektrums, und umgekehrt bei Betrachtung mit einem Nicol mit dem Hauptschnitt senkrecht zu den Kraftlinien. Bei einem longitudinalen Magnetfeld und unpolarisiertem Licht sind die Verhältnisse einfacher: Bei positiver Doppelbrechung vermehrte Helligkeit und verbreitertes Spektrum, bei negativer umgekehrt. Bei positiver Doppelbrechung ist also die Absorption im longitudinalen Magnetfeld geringer als im transversalen, und entgegengesetzt bei negativer Doppelbrechung. Das pleochroïtische Verhalten der aktiven Lösungen ist dasselbe wie das einachsiger pleochroïtischer Kristalle. Bei positiver und negativer Doppelbrechung erleiden die langsameren Wellen die stärkere Absorption.

Die dritte beobachtete Erscheinung ist die bimagnetische Rotation der Polarisationsebene, von Majorana so benannt, da außer der Wirkung des Magnetfeldes auf die Teilchen besonders deren Molekel noch die magnetische Eigenschaft der aktiven kolloidal gelösten Substanz an der Erscheinung beteiligt sein soll. Gewisse *Fe*-Lösungen, die senkrecht zur Feldrichtung von einem polarisierten Lichtstrahl durchsetzt werden, dessen Polarisationsebene weder parallel noch senkrecht zu den Kraftlinien ist, bewirken nämlich eine Drehung der Polarisationsebene. Dies unterscheidet sich von der Faradayschen Drehung der Polarisationsebene im longitudinalen Magnetfeld dadurch, daß sie von der Feldrichtung unabhängig ist. Auch die Drehung der Polarisationsebene hat eine Dispersion. Die Ursache der Erscheinung wäre nach Voigt das gleichzeitige Bestehen geringer magnetischer Doppelbrechung und starken magnetischen Pleochroïsmus, während Majorana sie auch beim vollständigen Fehlen der Doppelbrechung vorfindet und durch eine verschieden starke Absorption der zur Feldrichtung parallelen und senkrechten Komponente der Lichtschwingung erklärt.

Die Beobachtungen Majoranas wurden von Schmauß (71) wiederholt und in bezug auf ihre Ursachen näher studiert. Durch Gelatinezusatz zu kolloidaler Eisenoxydhydratlösung vergrößerte er die Reibung des Lösungsmittels und beobachtete dann eine gewisse Remanenz der Doppelbrechung. Durch den Umstand, daß die Doppelbrechung, wenn das Lösungsmittel zähflüssig ist, eine gewisse Zeit zur Ausbildung und zum Wiederverschwinden braucht, gelangte er zur Hypothese, daß die Doppelbrechung von der Orientierung der in der Lösung enthaltenen kolloidalen Teilchen herrührt. Parallel zu der von Majorana gefundenen Abhängigkeit des positiven und negativen Charakters der Doppelbrechung von der Feldstärke fand Schmauß eine solche Tempe-

raturabhängigkeit. Um diese Erscheinung deuten zu können, macht er die Annahme, daß bei tiefen Temperaturen die Teilchen relativ zum Lösungsmittel diamagnetisch, bei hohen Temperaturen dagegen paramagnetisch seien. Diese auf nichts begründete Hypothese über die Ursache der durch Temperaturänderung hervorgerufenen Inversion von positiver und negativer Doppelbrechung wird durch Cotton und Mouton (72) experimentell widerlegt, indem sie durch magneto-optische Versuche, und zwar über die Zunahme der (Faradayschen) magnetischen Drehung im longitudinalen Magnetfeld mit der Feldstärke nachweisen, daß die suspendierten Teilchen relativ zu ihrem Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen durchaus paramagnetisch sind.

Die elektrische Doppelbrechung und der Pleochroïsmus an im Gas suspendierten Staub- und Nebelwolken wurde zuerst von Bloch gefunden und später von Zeeman und Hoogenboom genauer untersucht.

Bloch (72) beobachtete an Salmiaknebel zwischen zwei gekreuzten Nicols bei Erregung eines elektrischen Feldes Aufhellung. Diese Erscheinung muß nicht gerade auf Doppelbrechung zurückzuführen sein, sondern sie kann bloß von Pleochroïsmus herrühren, wenn man annimmt, daß von den Komponenten des einfallenden Lichtes, das unter einem Azimut von 45^0 gegen die horizontale Kraftlinienrichtung polarisiert ist, die horizontale Schwingung vom Nebel stärker absorbiert wird, als die vertikale, ohne daß eine Phasendifferenz auftritt und die resultierende Schwingung dann unter einem größeren Azimut als 45^0 austritt.

Durch eine feine optische Meßmethodik konnte dann Zeeman und Hoogenboom (73) die an dünnen Salmiaknebeln und verschiedenen „Tyndallschen aktinischen Wolken" sehr geringe, von Pleochroïsmus begleitete Doppelbrechung, feststellen. Ein Vergleich mit den entsprechenden optischen Effekten an molarem Material beweist, daß hier nur zum geringen Teil reiner Materieeffekt vorhanden sein kann. Die geringe Stabilität der Salmiakwolken, welche zuerst positiv, beim Übergang gar nicht und dann negativ doppelbrechend sind, während der Pleochroïsmus (Schwingungskomponente parallel zur elektrischen Kraft stärker absorbiert) stets seine Richtung beibehält, legt schon die Vermutung nahe, daß es sich bei den positiv und negativ doppelbrechenden Wolken um Stadien mit verschiedenen Modifikationen handelt, was nicht nur morphologisch (überhaupt) möglich ist, sondern auch durch eingehende Versuche bestätigt wurde.

Die folgenden Beobachtungen, die von Dießelhorst und Freundlich (74) an kolloidalem V_2O_5 und $Fe_2(OH)_3$ im elektrischen und

magnetischen Felde gemacht wurden, und zwar im Anschluß an die gleichartigen durch Strömungen mechanischen Ursprungs an V_2O_5-Sol hervorgerufenen Beobachtungen der Doppelbrechung und des Pleochroïsmus zeigen einen engen Zusammenhang mit dem sog. Phänomen von Majorana. Auch durch ein starkes elektrisches oder magnetisches Feld orientieren sich die Teilchen in die Richtung der Kraftlinien, und zwar so unmittelbar, daß sie auch von einem Wechselfeld beeinflußt werden. Wie das Einzelteilchen dem Bewegungsantrieb eines Wechselstroms folgt, zeigen die Wahrnehmungen Cottons und Moutons (75), wonach das Beugungsscheibchen des Teilchens im ultramikroskopischen Bilde in eine Lichtlinie ausgezogen wird.

Je nach der gegenseitigen Lage der Lichtstrahlen- zur Kraftlinienrichtung unterscheidet man den longitudinalen und transversalen Effekt. Im ersten Fall, wo die Lichtstrahlen parallel zu den Kraftlinien und der Längsachse der Teilchen liegen, tritt bei keiner Richtung des elektrischen Vektors des polarisierten Lichtes Aufhellung ein. nur eine geringe Drehung der Polarisationsebene. Im zweiten Fall, wo die Lichtstrahlen senkrecht zu den Kraftlinien und der Längsachse der Teilchen liegen, obwalten die gleichen Verhältnisse wie bei der mechanischen Strömung: Ist der elektrische Vektor senkrecht oder parallel zu den Kraftlinien, so bleibt das Gesichtsfeld dunkel, in jeder andern Lage wird es hell, besonders bei 45°. Im Fall des longitudinalen Effektes verhält sich die Lösung wie ein senkrechter Achsenschnitt eines optisch einachsigen Kristalls, im Falle des transversalen Effektes — wie bisher — wie ein paralleler Achsenschnitt. Aber nicht nur hinsichtlich der Doppelbrechung und Drehung der Polarisationsebene, sondern ebenso auch hinsichtlich des Pleochroïsmus verhalten sich die V_2O_5-Lösungen qualitativ ebenso wie die $Fe(OH)_3$-Lösungen, und zwar sowohl im magnetischen als auch im elektrischen Felde und bei mechanischer Strömung.

Sowohl diese Tatsache als auch der von Cotton und Mouton (72) erbrachte Nachweis einer auch beim $Fe(OH)_3$ langgestreckten Teilchengestalt führen zu dem Hauptergebnis der Versuche von Dießelhorst und Freundlich, daß der Majoranaeffekt am $Fe(OH)_3$ keine für sich bestehende magnetische Erscheinung ist, sondern auch nur eine Folge der länglichen Teilchengestalt. Daß die magnetische Wirkung beim $Fe(OH)_3$-Sol ausgesprochener als beim V_2O_5-Sol ist, wird dahin gedeutet, daß der Unterschied in der Suszeptibilität von $Fe(OH)_3$ und H_2O voraussichtlich größer sein wird als der von V_2O_5 und H_2O. Andererseits ist die elektrische und mechanische Wirkung auf die

V_2O_5-Teilchen größer als auf die $Fe(OH)_3$-Teilchen — welch letztere Wirkungen merkwürdigerweise den früheren Beobachtern, insbesondere Cotton und Mouton entgangen sind —, was auf die weniger längliche Gestalt der $Fe(OH)_3$-Teilchen, in Übereinstimmung mit den Schlüssen aus dem ultramikroskopischen Bilde, zurückgeführt werden muß.

Die quantitative Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Feldstärke, die nach Cotton und Mouton für $Fe(OH)_3$-Sol positive Doppelbrechung bei kleineren Feldstärken und negative bei größeren ergibt, dürfte nach Dießelhorsts und Freundlichs Schlüssen aus den anderen optischen Eigenschaften der verschiedenen $Fe(OH)_3$-Lösungen kein so allgemeingültiges Gesetz sein.

Auf Grund von Versuchen über die Doppelbrechung und den Magnetismus kolloidaler Fe-Lösungen in ihrer quantitativen Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke und der Temperatur glauben Gans und Isnardi (76) Schlüsse auf die Teilchenkonstitution ziehen zu können.

Der Schmaußschen Hypothese, daß die Temperaturabhängigkeit der Inversion der Doppelbrechung mit einer Temperaturabhängigkeit der Art des Magnetismus der $Fe(OH)_3$-Teilchen zusammenhängt, wird nochmals entgegengetreten, indem gezeigt wurde, daß die Doppelbrechung nur von der Stärke des Feldes, aber nicht von seiner Streuung abhängt. Die Messungen der Suszeptibilität der Fe-Lösungen, die mit der Temperatur ab- und mit der Feldstärke zunimmt, ergeben ferner, daß die Lösungen bei allen Temperaturen paramagnetisch sind und ihr Magnetismus im Inversionspunkt der Doppelbrechung nicht vom Para- in Diamagnetismus übergeht.

Aus der Gesamtheit der Beobachtungen geht hervor, daß die suspendierten $Fe(OH)_3$-Teilchen keine isotropen Kügelchen sein können, worauf schon Cotton und Mouton hingewiesen haben. Der Verlauf der Suszeptibilitätskurve als Funktion der Temperatur ließe zwar die Annahme isotroper Teilchen zu, die von der Kugelgestalt abweichen, so daß sie in einem gleichförmigen Felde einen Richtungsantrieb erfahren, den die thermische Bewegung wieder zu stören sucht. Aber wenn sich die Teilchen auch magnetisch isotrop verhalten, so können sie wegen der komplizierten Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung optisch nicht anisotrop sein; denn die Wärmebewegung scheint nicht nur die Richtungsverteilung der Teilchen zu beeinflussen, sondern auch die Doppelbrechung der Molekel derselben.

Während Dießelhorst und Freündlich an den von ihnen in verschiedenen Richtungen optisch untersuchten *Au*- und *Ag*-Solen im Gegensatz zu den V_2O_5-Solen keine merkliche Doppelbrechung vorfanden, konstatierten Bergholm und Björnståhl (77) auch an solchen Solen transversale elektrische Doppelbrechung. Das untersuchte chemisch bereitete *Au*-Sol, dessen suspendierte Teilchen 100 $\mu\mu$ groß waren, war nach deren Angabe allerdings nicht ganz gleichförmig. Daß die Doppelbrechung in diesem Falle einer Abweichung von der sphärischen Gestalt der Teilchen zuzuschreiben war, scheint wahrscheinlich zu sein; hingegen ist der von den Experimentatoren daraus gezogene Schluß, daß, wenn eine kolloidale *Au*-Lösung asphärische Teilchen hat, dann auch alle andern kolloidalen Lösungen solche haben müssen, nicht einwandfrei. In Anbetracht der nach den Methoden von Dießelhorst und Freundlich konstatierten Kugelgestalt nicht bloß an *Au* und *Ag*, sondern noch an vielen anderen Kolloiden, scheint es sich hier wahrscheinlich um einzeln vorkommende Ausnahmsfälle kolloidaler *Au*- und *Ag*-Lösungen mit asphärischen Teilchen zu handeln. Außer dem *Au*-Sol wurde noch V_2O_5-Sol im elektrischen Felde hinsichtlich Doppelbrechung und Pleochroïsmus messend verfolgt.

Die experimentellen Kurven der Abhängigkeit der Phasendifferenz von der Feldstärke zeigen, daß sich die Doppelbrechung beim *Au*-Sol bereits bei dem schwachen Felde von 400 Volt/cm einem Grenzwert nähert, was beim V_2O_5-Sol erst bei sehr starken Feldern vielleicht der Fall sein dürfte. Das *Au*-Sol ergibt sich (bei einem Absorptionsgebiet des massiven *Au* im Roten) als negativ doppelbrechend, das V_2O_5-Sol (bei einem Absorptionsgebiet des festen V_2O_5 im Ultravioletten) als positiv doppelbrechend. Die Dispersionskurven der Doppelbrechung zeigen bei beiden eine sehr große Wellenlängenabhängigkeit; der Zusammenhang mit der Absorption ist ohne Theorie schwer zu erkennen. Aus der Abhängigkeit des Pleochroïsmus von der Wellenlänge folgt, daß beim *Au*-Sol die Komponente des Lichtvektors bis $\lambda < 618\,\mu\mu$ senkrecht zu den Kraftlinien, über $\lambda > 618\,\mu\mu$ parallel zu denselben am stärksten absorbiert wird, beim V_2O_5-Sol die den Kraftlinien parallele Lichtkomponente am stärksten absorbiert wird. Die Erklärung aller dieser Kurven für die verschiedenen Abhängigkeiten der Doppelbrechung und des Pleochroïsmus bleibt noch einer künftigen Theorie der elektro-optischen Erscheinungen an kolloidalen Lösungen vorbehalten.

Bereits durch das bisher vorliegende experimentelle Tatsachenmaterial erkennt man deutlich, daß für die elektro- und magneto-

optischen Erscheinungen von kolloidalen Lösungen nicht bloß die Form der Teilchen, sondern auch deren Materialeigenschaft maßgebend ist.

IV. Allgemeiner Vergleich der Erfahrung mit der Theorie.

Wenn man die große Mannigfaltigkeit der optischen Erscheinungen an kleinsten Teilchen, wie sie durch die Erfahrung vermittelt wird, mit den Ergebnissen der Theorie vergleicht, so läßt sich im allgemeinen wohl behaupten, daß die Theorie nicht nur für die bloße Erklärung, sondern auch für die zahlenmäßige Festlegung der Erscheinungen bis jetzt schon ziemlich viel geleistet hat. Das gilt vor allem für die richtige Erfassung, daß es sich bei den dispersen Gebilden um ein Beugungsproblem des Lichtes an den suspendierten Teilchen handelt und daß dieser Weg je nach seiner mehr oder minder weitgehenden Verallgemeinerung zu einem mehr oder minder umfassenden Erscheinungskomplex führt. So ist die Theorie und deren Diskussion, die sich seit Lord Rayleighs äußerster Idealisierung des Problems dann immer mehr und mehr dem realen Fall experimenteller Analyse genähert hat, so einerseits bis zur Mieschen Theorie isotroper ultramikroskopischer Kügelchen beliebiger durch zwei optische Konstante des molaren Materials festgelegter Natur, andererseits bis zur Gansschen Theorie isotroper amikroskopischer Rotationsellipsoide beliebiger Natur, dem großen Komplex experimenteller Befunde nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ gerecht geworden, wie den Erscheinungen der Farbe, Intensität, Polarisation und Polychroïsmus der seitlichen Ausstrahlung, der Absorption und Farbe des durchgehenden Lichtes, bei Gesamtbeobachtung ganzer disperser Systeme bzw. bei Einzelbeobachtung eines sphärischen oder asphärischen Teilchens. Freilich harren noch eine Reihe von Erscheinungen ihrer eindeutigen, restlosen theoretischen Fassung, so die von den erwarteten abweichenden Färbungen disperser Gebilde sowie Einzelteilchen im diffus zerstreuten und im durchgehenden Licht, die Depolarisationen, die neutralen Zonen innerhalb der Polarisationsgebiete, die anormale Polarisation, der negative Polychroïsmus des zerstreuten Lichtes und die elektro- und magneto-optischen Erscheinungen an kolloidalen Systemen und Einzelteilchen. Doch sind die Ursachen für diese differenzierteren und komplizierteren Erscheinungsarten vermöge Zuhilfenahme experimenteller, auf außeroptischem Gebiet liegender Forschungsmethoden schon zum Teil richtig erkannt und somit die Richtungen zum weiteren Ausbau der Theorie vorgezeichnet. Und, da die Optik kleinster Teilchen ein ausgezeichnetes Beispiel für ein Forschungsgebiet bietet, das dem steten wechselseitigen befruchtenden

Zusammenwirken von Experiment und Theorie seine bisherigen großen Fortschritte verdankt, so soll auch für die vorausgeahnte kommende theoretische Entwicklung stets das Experiment, und zwar vorzugsweise das am Einzelteilchen die fundamentale Basis bilden.

V. Schluß.

In den vorstehenden Abschnitten wurde versucht einen Bericht über die Optik kleinster Teilchen ziemlich vollständig und möglichst objektiv zu erstatten, so zwar, 1. daß die experimentelle Forschung gegenüber der Theorie als Selbstzweck[1]) in den Vordergrund gestellt und nur unter Wechselbeziehung zu dieser betrachtet wurde (wie es der tatsächlichen Bedeutung dieses Wissensgebietes und dem Grundzuge dieses Jahrbuches entspricht), 2. daß die neueren Forschungen, besonders die an einzelnen Teilchen eine ausführlichere Besprechung gefunden haben. Wenn trotzdem einige ältere Beobachtungen (z. B. die Tyndallschen Wolkenbeobachtungen oder die Ambronnschen Beobachtungen des Pleochroïsmus des näheren diskutiert sind, so geschah dies darum, weil diese, wenn sie auch älteren Datums sind, uns heute ebenso neu und noch nicht näher bekannt sind, als die allerneuesten Becbachtungen.

Die Optik kleinster Teilchen als Experimentalwissenschaft macht wegen der großen, bisweilen noch unüberwindbaren experimentellen Schwierigkeiten bisher größtenteils den Eindruck eines mehr vom Fortschritt der Beobachtungstechnik und von Zufällen, als von bestimmten führenden Ideen geleiteten Wissenszweiges. In Zukunft scheint dies anders zu werden; der Übergang von der Gesamtbeobachtung statistisch überlagerter Einzelerscheinungen von vielen Teilchen zur Einzelbeobachtung an einem einzigen Teilchen ist bereits vollzogen, und die Beobachtung der optischen Erscheinungen an einem einzigen Teilchen in diesem Übergangsgebiet von mikroskopischen zu molekularen Dimensionen fördert die den ultramikroskopischen Dimensionen eigene Optik unvermittelt zutage und führt zu einem indirekten Aufschluß über Teilcheneinzelheiten; sie stellt ihrerseits wieder einen Gesamteffekt, diesmal aber nunmehr von einem Molekülkomplex dar, dessen innere Eigenschaften sie schon mit derselben Sicherheit vorauszusagen vermag, wie früher die Gesamtbeobachtung etwa die äußeren Teilcheneinzelheiten.

---

1) In letzter Zeit pflegt man in Referaten über solche Themen über dem übertrieben hoch eingeschätzten Wert der Theorie die experimentelle Bedeutung des Wissenszweiges zu verkennen.

Zuletzt sei noch auf die Bedeutung der Fortschritte der Optik kleinster Teilchen für die Entwicklung verwandter Forschungsgebiete hingewiesen, so für die Atomistik der Materie, Elektrizität und Energie, für die Optik der Atmosphäre als eines natürlichen trüben Mediums, für die Optik der Mineralien, für die kolloidchemische und photographische, biologische und medizinische Forschung usw.

Die Erforschung der Optik des Mikrokosmos und mit ihr des Mikrokosmos selbst ist noch lange nicht abgeschlossen; es gilt daher diesem reizvollen und wichtigen Forschungsgebiet mit umso größerem Eifer die modernsten physikalischen Arbeitsmethoden zu übertragen, um — es fördernd — ihm noch manche schöne Wahrheit abzuringen.

Upsala-Wien 1920/21.

(Eingegangen 18. April 1921.)

Besprechungen.

P. Lenard, Über Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation. 3. Aufl. 44 S. Leipzig, S. Hirzel 1921. Ladenpreis M. 5.—

Man kann es mit Freuden begrüßen, daß Lenards in diesem Jahrbuch 1918 veröffentlichte Abhandlung auch als besondere Schrift erschienen und dadurch einem erweiterten Leserkreis zugänglich geworden ist. Denn dank einer vorzüglichen Propaganda ihrer Anhänger besitzt die Relativitätstheorie bei dem mit Kritik minder begabten Publikum und in der Tagespresse ein so großes Maß von Vertrauen, daß es zweckmäßig erscheinen dürfte, wenn auch einmal einer ihrer Gegner vor der Öffentlichkeit das Wort ergreift, der frei von allen persönlichen Motiven die Einsteinschen Gedanken und ihre Konsequenzen einer Kritik unterzieht. Der Verfasser läßt sich dabei ganz von den Grundsätzen des einfachen Verstandes leiten und glaubt, zu dem Resultat gelangen zu müssen, daß das allgemeine Relativitätsprinzip den Forderungen des vernunftmäßigen Denkens nicht entspricht und deshalb eben gerade in seiner Allgemeinheit abzulehnen ist. Seine Richtigkeit ist nur auf die Gruppe von Fällen beschränkt, bei denen es sich um Bewegungen unter dem Einfluß von massenproportionalen Kräften, Gravitationskräften, handelt, weshalb er es durch das „Gravitationsprinzip" ersetzt wissen will. Dieses Aufgeben der Allgemeingültigkeit dürfte allerdings für „Philosophen und sonstiges Publikum" einen empfindlichen Verlust bedeuten; für den Naturforscher hingegen liegt in der Befreiung vom Unwahrscheinlichen, den Grundsätzen des herkömmlichen Denkens Widersprechenden, ein unschätzbarer Gewinn. Auch von der Ab-

schaffung des Äthers will der Verfasser nichts wissen und gibt unter der Annahme eines räumlich diskontinuierlich bewegten Äthers die Darstellung eines elektromagnetischen Mechanismus der Gravitation.

Die jetzt vorliegende dritte Auflage des Heftchens enthält einen Zusatz betreffend die Nauheimer Diskussion. Der Verf. geht hier noch einen Schritt weiter und leugnet die Allgemeingültigkeit auch des Gravitationsprinzips. Die Ergebnisse der drei Versuche zur Bestätigung des Relativitätsprinzips werden einer Kritik unterzogen und ihre Unzulänglichkeit wird festgestellt. G. Mierdel.

Samuel C. Lind, The chemical effects of Alpha particles and electrons. (Die chemischen Wirkungen der Alpha-Teilchen und der Elektronen.) American Chemical Society Monograph Series. Verlag der Chemical Catalog Co. Inc., Madison Ave, New York 1921. 182 Seiten Oktav. 7 Figuren im Text. Preis 3 Dollars.

Der Verf., welcher seit mehr als 10 Jahren sich mit der quantitativen Erforschung der chemischen Wirkungen der Becquerelstrahlen beschäftigt und eine Reihe von grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete im Laboratorium Curie in Paris, dann im Institut für Radiumforschung in Wien und im Bureau of Mines der Vereinigten Staaten veröffentlicht hat, unterzieht sich der Aufgabe, eine Monographie dieses Gebietes zu geben, wobei die gesamte Literatur bis 1921 berücksichtigt ist.

In den drei ersten Kapiteln wird eine kurze Übersicht über die Grunderscheinungen und die Meßmethoden der Radioaktivität gegeben. Im 4. Kapitel folgt die Behandlung der qualitativen Wirkungen der Becquerelstrahlen, wie der Verfärbung der Radiumsalze, der Gläser und der Mineralien, der Thermolumineszenz, der Radiolumineszenz. Allgemein hebt er hervor, daß alle diese Effekte grundsätzlich verschieden von den gewöhnlichen photochemischen Wirkungen sind: während diese außerordentlich von der Wellenlänge und der Resonanzfähigkeit der getroffenen Molekülart abhängen, sind die Wirkungen der Alpha- und Betastrahlen aller Geschwindigkeiten für eine bestimmte Molekülart analog.

In den folgenden Kapiteln behandelt Verf. die quantitativen Versuche über Wirkungen der radioaktiven Strahlungen: die Wasserzersetzung, Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, die Experimente von Cameron und Ramsey über die Wirkung der Radiumemanation auf Wasser. Sodann folgt die Erklärung der chemischen Effekte der Alpha-Teilchen auf Grund der Ionisationstheorie.

Arbeiten von Duane und Scheuer, Wourtzel und des Verfassers sind hier in ausgezeichneter Weise zu einem wohlgerundeten Ganzen verarbeitet. Theoretisch vollkommen ausgearbeitet ist die Wirkung der Alphastrahlen eines radioaktiven Gases auf ein beigemengtes inaktives Gas (Lind).

Es ergibt sich, daß das Verhältnis zwischen der Zahl der zerlegten Moleküle (M) und der Zahl der erzeugten Ionenpaare (N) für jede spezifische Reaktion eine Konstante ist. Dies gilt auch für flüssige Systeme. Das Verhältnis M/N bei den verschiedenen Reaktionen liegt zwischen den Werten 0,5 und 4,0. Die Fälle, in welchen die Zahl der zersetzten Mole-

küle die der Ionenpaare über- oder unterschreitet, werden gesondert analysiert. Besonderes Interesse haben die Berechnungen Linds über die Ausnützung der Energie der Alphateilchen bei chemischen Reaktionen.

Ein spezielles Kapitel ist der Erörterung und Anwendung der Quantentheorie bei photochemischen Reaktionen (Einstein) gewidmet.

Sodann folgt die Behandlung der positiven Strahlen, der Thomsonschen Methode der Gasanalyse durch diese Strahlen und der Entdeckung der verschiedenen Isotope von Neon, *Hg*, *Kr*, *Cl* usw. durch Aston, ferner die Besprechung der chemischen Wirkung der Rückstoßatome nach Versuchen des Verfassers.

Den Schluß bildet eine Übersicht über die neuesten Arbeiten von Rutherford über die künstliche Zerlegung von Atomen durch Anprall von Alphateilchen.

Die Monographie im ganzen ist ein ausgezeichnetes Werk, welches dem europäischen Leserkreis bestens empfohlen werden kann, um so mehr, als es die erste zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes ist und zahlreiche Problemstellungen bietet.

V. F. Hess, z. Z. Orange N. J., U. S. A.

F. Grimsehl, Lehrbuch der Physik. Bd. I (Mechanik, Akustik, Wärmelehre und Optik). 5. Aufl. 1029 S. mit 1049 Fig. im Text und 10 Fig. auf 2 farbigen Tafeln. Geh. 32 M., geb. 38 M.
Bd. II (Magnetismus und Elektrizität). 4. Aufl. 634 S. mit 548 Fig. im Text. Geh. 22 M., geb. 26 M. Leipzig, B. G. Teubner, 1920/21.

Grimsehls bekanntes Lehrbuch liegt in 4. bzw. 5. Auflage vor; allgemeine Worte der Beschreibung und Empfehlung dürften sich bei dem mit Recht weitverbreiteten Werk erübrigen. Der erste Band weist gegen die vorhergehende Auflage namentlich bezüglich der Thermodynamik, Molekularphysik und Strahlungstheorie wesentliche und zum Teil sehr geschickte Änderungen auf, der zweite Band insbesondere bezüglich der Physik des Atominnern, der Röntgenstrahlen, der radioaktiven Forschung und der Röhrentechnik. An einigen Stellen des zweiten Bandes, besonders in dem Kapitel über elektrische Entladungen und Atomphysik, werden Verbesserungen ratsam sein. Teils handelt es sich um mißverständliche Ausdrucksweisen (z. B. S. 439: Der Quotient e/m hat sich bei allen Messungen konstant ergeben, wenn . . . v eine gewisse Größe nicht überschreitet. S. 595: Theorie des Starkeffektes), zum Teil um historische Unrichtigkeiten (z. B. § 158, wo Crookes, nicht aber Hittorf genannt ist, S. 604 in der biographischen Notiz über Einstein, der nicht 1919 den Nobelpreis erhielt), zum Teil um Ergänzungen (so z. B. sollten die Verhältnisse in Kanalstrahlen eingehender behandelt und zwischen Dopplereffektbeobachtungen und elektromagnetischer Analyse unterschieden, bei der Behandlung von Kathodenstrahlen die Lenardschen Arbeiten erwähnt werden, dessen Arbeiten übrigens auch im 1. Band in dem Abschnitt über Phosphoreszenz unbedingt hineingehören), zum Teil (z. B. in dem Abschnitt über das Bohrsche Modell oder über die Theorie der Glimmentladung) sind manche sachliche Verbesserungen notwendig.

R. Seeliger.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

18. Band. Jahr 1921. Heft 2.

Bericht über die Druckkräfte elektromagnetischer Strahlung.

Von **Wilhelm H. Westphal.**

(Mit 8 Figuren.)

Inhaltsübersicht.

Literaturübersicht (im wesentlichen nur seit 1905 erschienene Arbeiten; Übersicht der älteren Literatur siehe in den Berichten von F. Hasenöhrl (1) und P. Lebedew (2)).

Zusammenfassende Berichte.

1. F. Hasenöhrl, dieses Jahrbuch 2, 267, 1905.
2. P. Lebedew, dieses Jahrbuch 2, 305, 1905.

Zu Teil I.

3. K. Meißner, Diss. Berlin 1907.
4. P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **30**, 57, 1909, Diss. München 1908.
5. G. Thilo, Ann. d. Phys. (4) **62**, 531, 1920.
6. P. S. Epstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 449, 1914.
7. F. Hasenöhrl, Wien. Ber. 2a, **119**, 1327, 1910.
8. A. Einstein und L. Hopf, Ann. d. Phys. (4) **33**, 1105, 1910.
9. L. Page, Astrophys. Journ. **52**, 65, 1920.
10. M. Edser, Phil. Mag. (6), **28**, 508, 1914.
11. A. D. Fokker, Diss. Leiden 1914; Ann. d. Phys. (4) 43, 810, 1914.

12. M. N. Saha, Astrophys. Journ. **50**, 220, 1919.
13. M. Abraham, Phys. Zeitschr. **15**, 914, 1914.
14. J. H. Poynting, Proc. Roy. Soc. A. **82**, 560, 1909.
15. K. Schaposchnikow, Phys. Zeitschr. **15**, 454, 1914.
16. H. Busch, Phys. Zeitschr. **15**, 455 und 457, 1914.
17. A. Sadowsky, Diss. Dorpat 1899 (russ.).
18. M. Abraham, Ann. d. Phys. (4) **44**, 537, 1914.
19. P. S. Epstein, Ann. d. Phys. (4) **44**, 593, 1914.

Zu Teil II.

20. G. F. Hull, Phys. Rev. **20**, 292, 1905; Nature **72**, 198, 1905.
21. T. H. Havelock, Nature **72**, 269, 1905.
22. M. N. Saha und S. Chakravarti, Journ. and Proc. Asiat. Soc. of Bengal. New Ser. **14**, 425, 1918.
23. G. D. West, Proc. Phys. Soc. London **25**, 324, 1913; Nature **91**, 441, 1913; Chem. News **108**, 10, 1913.
24. J. H. Poynting, Phil. Mag. (6) **9**, 169, 1905.
25. J. H. Poynting und G. Barlow, Phil. Mag. (6) **9**, 393, 1905.
26. J. H. Poynting, Nature **75**, 91, 1906/07.
27. G. Barlow, Proc. Roy. Soc. A. **87**, 1, 1912.
28. G. Barlow, Proc. Roy. Soc. A. **88**, 100, 1913; Nature **90**, 613, 1913; Chem. News **107**, 58, 1913.
29. J. H. Poynting und G. Barlow, Proc. Roy. Soc. A. **88**, 534, 1910.
30. F. Ehrenhaft, Phys. Zeitschr. **15**, 608, 1914.
31. F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. (4) **56**, 81, 1918.
32. P. S. Epstein, Mitt. Zür. Phys. Ges. **19**, 30, 1919.
33. F. Ehrenhaft und K. Konstantinowsky, Wien. Anz. 1920, 91.
34. P. Lebedew, Ann. d. Phys. (4) **32**, 411, 1910.

Zu Teil III.

35. J. H. Poynting, Phil. Trans. A. **202**, 525, 1904.
36. J. H. Poynting, dieses Jahrbuch **2**, 42, 1905.
37. H. C. Plummer, Monthly Not. R. A. S. **65**, 229, 1904/05.
38. H. N. Russell, Astrophys. Journ. **53**, 1, 1921.
39. A. S. Eddington, Monthly Not. R. A. S. **77**, 16, 1916/17.
40. A. S. Eddington, Monthly Not. R. A. S. **77**, 596, 1916/17.
41. A. S. Eddington, Monthly Not. R. A. S. **79**, 22, 1918/19.
42. A. S. Eddington, Astrophys. Journ. **48**, 205, 1918.
43. A. S. Eddington, Scientia **23**, 9, 1918.
44. A. S. Eddington, Monthly Not. R. A. S. **78**, 113, 1917/18.
45. J. H. Jeans, Monthly Not. R. A. S. **78**, 28, 36, 1917/18.
46. G. Gouy, C. R. **157**, 186, 1913.
47. M. N. Saha, Journ. Dep. of Science. Calcutta, Febr. 1920, 51.
48. H. Groth, Physica **1**, 7 und 49, 1921.

In diesem Jahrbuch sind im Jahre 1905 zwei zusammenfassende Berichte über den Strahlungsdruck erschienen, ein theoretischer von

F. Hasenöhrl (1) und ein experimenteller von P. Lebedew (2). Es ist daher in diesen Bericht im wesentlichen nur das aufgenommen worden, was über den Inhalt jener Berichte hinausgeht. Die in dem Bericht von Hasenöhrl abgeleiteten Gesetze des Strahlungsdrucks werden im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt, und es wird, wenn nötig, kurz darauf Bezug genommen. Ebenso werden solche Arbeiten, die bereits in einem der beiden früheren Berichte behandelt worden sind, hier nicht zitiert, sondern es wird nur auf den betreffenden Bericht verwiesen.

Bezüglich der Nomenklatur bemerke ich, daß der Ausdruck „Strahlungsdruck" nur für die auf die Flächeneinheit eines Körpers wirkende zeitlich gemittelte Kraft verwendet wird. Für die von der Strahlung auf Flächen beliebiger Größe ausgeübte Kraft wird im Interesse einer kurzen Ausdrucksweise das Wort „Strahlungskraft" benutzt.

I. Theoretischer Teil.

§ 1. Grundsätzliches.

a) Nachdem die spezielle Relativitätstheorie zu einem gesicherten Bestande unseres Wissens geworden ist, darf dasselbe mit der gleichen Bestimmtheit auch von dem elektromagnetischen Impulssatz gesagt werden, dessen Aufstellung wir M. Abraham[1]) verdanken, und dessen sicherste Begründung aus dem Satze von der Trägheit der Energie fließt. Die ponderomotorischen Wirkungen der Strahlung sind nichts weiter als die Trägheitswirkungen der Energie. Die Analogie zu den mechanischen Trägheitswirkungen ist vollkommen. Diese Erkenntnis erleichtert die Behandlung zahlreicher Probleme des Strahlungsdrucks außerordentlich. Haben wir es mit ebenen Wellen zu tun, oder können wir uns das Strahlungsfeld in einfacher Weise durch Überlagerung ebener Wellen entstanden denken, so ist die räumliche Dichte der elektromagnetischen Bewegungsgröße

$$\mathfrak{g} = \frac{1}{4\pi c}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}] \tag{1}$$

leicht anzugeben, und die Änderung dieser Bewegungsgröße an der Materie ist, genau wie in der Mechanik, gleich der auf die Materie wirkenden Kraft.

Aus dem elektromagnetischen Impulssatz folgt ohne weiteres, daß ein strahlender Körper einen Rückstoß erfährt. Bei der Berechnung

1) M. Abraham, Theorie der Elektrizität Bd. 2, S. 24.

des Strahlungsdrucks auf teilweise oder vollkommen reflektierende Körper ist es oft zweckmäßig, so zu verfahren, als werde die einfallende Strahlung vollkommen absorbiert und die reflektierte Strahlung unter dem Reflexionswinkel wieder emittiert.

Die Bewegungsgröße der Energie W eines Strahls ist gleich W/c. Absorbiert ein Körper unter der Wirkung der ebenen Welle in der Zeiteinheit diese Energie, so erfährt er demnach einen Zuwachs an Bewegungsgröße vom Betrage W/c in der Richtung der einfallenden Welle. Hieraus folgt ohne weiteres der Satz, daß der Strahlungsdruck auf eine vollkommen absorbierende Ebene gleich $u \cos^2 \vartheta$, der Tangentialdruck $u \sin \vartheta \cos \vartheta$ ist, wenn u die Energiedichte, ϑ der Einfallswinkel der Welle auf die Ebene ist.

Aus dem elektromagnetischen Impulssatz entspringt eine weitere wichtige Folgerung. Da die ponderomotorische Wirkung der Strahlung nur von der Änderung der elektromagnetischen Bewegungsgröße herrührt, so ist allein das äußere Feld maßgebend für die Größe der Kraft, und die Materialkonstanten des Körpers, an dem die Änderung der Bewegungsgröße vor sich geht, sind nur insofern von Bedeutung, als sie das äußere Feld mitbestimmen. Berechnet man daher die Strahlungskraft auf einen Körper, so geht nur sein Reflexions- bzw. Absorptionsvermögen oder sein Emissionsvermögen ein, und es besteht kein formaler Unterschied z. B. zwischen ferromagnetischen und anderen Körpern, ein Punkt, der früher strittig war.

b) Ist das äußere Feld von komplizierterem Bau, so wird man in der Regel zweckmäßiger auf den Ausdruck für die Maxwellschen Spannungen zurückgreifen, wie es ausführlich in dem Bericht von F. Hasenöhrl (1) dargelegt ist. Es ist dann immer zu empfehlen, die Integration über die Wirkung der Maxwellschen Spannungen nicht über die Oberfläche des von der Strahlung getroffenen Körpers zu erstrecken, wo die kompliziertesten Feldverhältnisse herrschen, sondern über eine im Vakuum gelegene, den Körper umschließende Fläche von sehr großen Abmessungen. Das Integral über die Wirkung der Maxwellschen Spannungen muß von Gestalt und Größe dieser Fläche unabhängig sein, denn es gibt immer nur die Änderung der elektromagnetischen Bewegungsgröße an dem eingeschlossenen Körper an. Man darf daher Gestalt und Größe dieser Fläche stets so wählen, wie es dem betreffenden Problem am besten entspricht.

c) Die vorstehend besprochenen Methoden leiten die Größe der Strahlungskraft aus allgemeinen Prinzipien ab, ohne auf die besondere Art der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie einzugehen.

Seiner physikalischen Natur nach ist der Strahlungsdruck eine Folge der Kraftwirkung des elektromagnetischen Feldes auf die Ladungsträger in der Materie. Die Einzelheiten dieses Vorganges sind besonders von K. Meißner (3) eingehend untersucht worden. Man kann natürlich auch den Strahlungsdruck durch Berechnung dieser Kräfte unmittelbar ableiten. Dieses Verfahren hat den Vorzug großer Durchsichtigkeit, es ist jedoch nur in einfachen Fällen anwendbar. So hat z. B. M. Planck[1]) den Strahlungsdruck auf einen vollkommenen Spiegel auf diese Weise abgeleitet.

d) Das Problem des Strahlungsdrucks auf bewegte Körper bietet seit der Einführung der relativistischen Betrachtungsweise keine Schwierigkeiten mehr. Der Strahlungsdruck auf bewegte, vollkommen spiegelnde Flächen konnte auch ohne Benutzung der Transformationen der Relativitätstheorie richtig berechnet werden (1). Hier gehen keine speziellen Materialkonstanten des Körpers in die Rechnung ein. Anders ist es, wenn der Körper einen Teil der Strahlung absorbiert oder selbst Energie emittiert. Über den Einfluß der Bewegung auf Emission und Absorption waren früher nur Vermutungen möglich, und die gemachten Voraussetzungen waren meist irrig. Auf Grund der Relativitätstheorie kann man die Berechnung des Strahlungsdrucks auf einen bewegten Körper in sehr einfacher Weise auf die Berechnung desselben in einem mitbewegten System zurückführen (§ 5). Das Problem des Strahlungsdrucks auf bewegte Körper ist damit als restlos geklärt zu betrachten[2]).

§ 2. Probleme, bei denen die Beugung vernachlässigt werden kann.

Über den Strahlungsdruck auf ruhende Körper, deren Dimensionen so groß gegen die Wellenlänge der Strahlung sind, daß die Beugung vernachlässigt werden kann, ist gegenüber dem Bericht von Hasenöhrl (1) außer dem vorstehend Gesagten wesentlich Neues nicht zu bemerken.

Mit Rücksicht auf später zu besprechende Versuche (§ 10) berechnen wir den Druck, den eine nach dem Kosinusgesetz strahlende ebene Fläche erfährt. Die von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit unter dem Winkel ϑ in den räumlichen Winkel $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ emittierte

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 50.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) 17, 891, 1905; M. v. Laue, Die Relativitätstheorie, 4. Aufl., S. 196.

Energie sei $dQ = K \cos\vartheta\, d\Omega$. Die Gesamtstrahlung der Flächeneinheit ist dann $Q = \pi K$. Die emittierte Energie übt den Druck

$$p = \frac{K}{c}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{2\pi}{3}\frac{K}{c} = \frac{2}{3}\frac{Q}{c} \tag{2}$$

normal zur Fläche aus. Befindet sich die Fläche im Gleichgewicht mit einer nach allen Richtungen gleichmäßig verteilten Strahlung, so ist der Druck der auf die Fläche fallenden Strahlung ebenfalls gleich $\frac{2}{3}\frac{Q}{c}$. Der Gesamtdruck beträgt daher $\frac{4}{3}\frac{Q}{c} = \frac{u}{3}$, da die räumliche Energiedichte u des Strahlungsfeldes

$$u = \frac{4\pi K}{c} = 4\frac{Q}{c} \tag{3}$$

ist.

Im Hinblick auf Versuche von Barlow (§ 9) leiten wir ferner den Druck ab, der bei schrägem Einfall von Strahlung auf die Oberfläche eines brechenden Körpers auftritt, wobei wir von der Reflexion absehen. Die Korrektionen für die Reflexionen sind leicht anzugeben. Wir betrachten eine Flächeneinheit der Vorderfläche einer planparallelen Platte vom Brechungsindex n, auf welche eine ebene Welle von der Energiedichte u_1 unter dem Einfallswinkel ϑ_1 falle. Auf diese Flächeneinheit wirkt nicht nur der Druck der einfallenden Strahlung, sondern auch der Rückstoß der in das Innere gebrochenen Strahlung, für die nach der Relativitätstheorie der Impulssatz in gleicher Weise gilt, wie für Strahlung im Vakuum. Der Index 1 bezeichnet den einfallenden, der Index 2 den gebrochenen Strahl. Die Normalkomponente des auf die Flächeneinheit wirkenden Drucks ist

$$p_\perp = u_1 \cos^2\vartheta_1 - u_2 \cos^2\vartheta_2 . \tag{4}$$

Sei W die in einer Sekunde durch die Flächeneinheit der Oberfläche hindurchtretende Energie, so ist, bei fehlender Reflexion, nach dem Energiesatz und unter Berücksichtigung der Lichtgeschwindigkeit im Innern

$$W = u_1 c \cdot \cos\vartheta_1 = u_2 \cdot \frac{c}{n} \cos\vartheta_2 , \tag{5}$$

so daß

$$u_2 = n \cdot u_1 \frac{\cos\vartheta_1}{\cos\vartheta_2} . \tag{6}$$

Unter Benutzung des Snelliusschen Brechungsgesetzes geht dann Gl. (4) über in

$$p_\perp = -u_1 \cos\vartheta_1 \left\{\sqrt{n^2 - \sin^2\vartheta_1} - \cos\vartheta_1\right\}. \tag{7}$$

Für die tangentielle Komponente des Strahlungsdrucks ergibt sich

$$p_\parallel = u_1 \sin\vartheta_1 \cos\vartheta_1 - u_2 \sin\vartheta_2 \cos\vartheta_2 = 0\,. \tag{8}$$

Die Kraft steht also immer senkrecht auf der Oberfläche, und zwar ist sie negativ, d. h. ein Zug nach außen, da $\sqrt{n^2 - \sin^2\vartheta_1} - \cos\vartheta_1 \geqq Q$. An der Austrittsstelle der Strahlung an der Rückseite wirkt eine gleich große, entgegengesetzte Kraft, deren Angriffspunkt um die Strecke $d \cdot \frac{\sin\vartheta_1}{\sqrt{n^2 - \sin^2\vartheta_1}}$ (d = Dicke der Platte) senkrecht zur Plattennormalen gegen die erste Kraft verschoben ist, so daß auf die Platte ein Drehmoment

$$\mathfrak{N} = u_1 \cdot d \cdot \sin\vartheta_1 \cos\vartheta_1 \left(1 - \frac{\cos\vartheta_1}{\sqrt{n^2 - \sin^2\vartheta_1}}\right), \tag{9}$$

bezogen auf die Flächeneinheit, wirkt. Diese Gleichung geht für den Fall, daß die einfallende Strahlung senkrecht zur Einfallebene polarisiert ist und unter dem Polarisationswinkel ($\operatorname{tg}\vartheta_1 = n$) einfällt, in die schon in dem Bericht von F. Hasenöhrl (1) erwähnte, von Goldhammer abgeleitete Gleichung über

$$\mathfrak{N} = u_1 \cdot d \cdot \frac{n^2 - 1}{n(n^2 + 1)}.$$

Wesentlich ist der Nachweis, daß die Kraft stets senkrecht zur Oberfläche steht, solange man von der Reflexion absieht.

§ 3. Probleme, bei denen die Beugung eine Rolle spielt.

Die von einer ebenen Welle auf Kugeln aus beliebigem Material und von beliebiger Größe ausgeübte Kraft hat P. Debye (4) in Strenge berechnet, indem er die Wirkung der Maxwellschen Spannungen über eine die bestrahlte Kugel umgebende Kugelfläche von sehr großem Radius r integriert und zur Grenze $r = \infty$ übergeht. In sehr großer Entfernung wird die von der Kugel ausgehende Beugungswelle transversal, was die Rechnung erleichtert. Die Berechnung des elektromagnetischen Feldes schließt sich an die von G. Mie[1]) in seinen „Beiträgen zur Optik trüber Medien" verwendete Methode an. Eine Darstellung dieses, mathematisch sehr interessanten Teils der Arbeit von

1) G. Mie, Ann. d. Phys. (4) 25, 377, 1908.

Debye würde über den Rahmen dieses Berichtes hinausgehen. Wir müssen uns damit begnügen, die resultierende Formel für die Strahlungskraft ohne Beweis wiederzugeben und zu diskutieren.

Wir merken zum Verständnis des Folgenden die nachstehenden Definitionsgleichen an:

$$\psi_m(x) = \tag{Ia}$$

$$\frac{x^{m+1}}{1 \cdot 3 \cdots\cdots (2m+1)} \left\{ 1 - \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{1!\,\frac{2m+3}{2}} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^4}{2!\,\frac{2m+3}{2} \cdot \frac{2m+5}{2}} - \cdots + \cdots \right\},$$

$$\chi_m(x) = \tag{Ib}$$

$$\frac{1 \cdot 3 \cdots (2m-1)}{x^m} \left\{ 1 + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{1!\,\frac{2m-1}{2}} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^4}{2!\,\frac{2m-1}{2} \cdot \frac{2m-3}{2}} + \cdots + \cdots \right\},$$

$$\zeta_m(x) = \psi_m(x) + i\chi_m(x) = \tag{II}$$

$$e^{i\frac{\pi}{2}(m+1)} e^{-ix} \left\{ 1 - \frac{i}{2x} \frac{m(m+1)}{1!} - \frac{1}{(2x)^2} \frac{(m-1)\,m\,(m+1)\,(m+2)}{2!} + \cdots + \cdots \right\},$$

$$\dot{\psi}_m(x) = \frac{d\psi_m(x)}{dx} \text{ usw.,} \tag{III}$$

$$k_a = \frac{\omega}{c}, \tag{IVa}$$

$$k_i = \frac{1}{c}\sqrt{\varepsilon\mu\omega^2 - i\mu\sigma\omega}, \tag{IVb}$$

$$\varkappa_1{}^a = \varkappa_2{}^a = i\frac{\omega}{c}, \tag{Va}$$

$$\varkappa_1{}^i = i\frac{\varepsilon\omega}{c} + \frac{\sigma}{c}, \tag{Vb}$$

$$\varkappa_2{}^i = i\frac{\mu\omega}{c}. \tag{Vc}$$

ε = Dielektrizitätskonstante, μ = Permeabilität,

σ = Leitfähigkeit der Kugel; ω = Kreisfrequenz der Welle. Der Index i bezieht sich auf das Innere der Kugel, der Index a auf das umgebende Vakuum.

$$a_m{}^1 + i b_m{}^1 = \frac{\varkappa_1{}^a k_i \psi_m(k_a a) \dot{\psi}_m(k_i a) - \varkappa_1{}^i k_a \dot{\psi}_m(k_a a) \psi_m(k_i a)}{\varkappa_1{}^a k_i \zeta_m(k_a a) \dot{\psi}_m(k_i a) - \varkappa_1{}^i k_a \dot{\zeta}_m(k_a a) \psi_m(k_i a)}, \quad \text{(VI a)}$$

$$a_m{}^2 + i b_m{}^2 = \frac{\varkappa_2{}^a k_i \psi_m(k_a a) \dot{\psi}_m(k_i a) - \varkappa_2{}^i k_a \dot{\psi}_m(k_a a) \psi_m(k_i a)}{\varkappa_2{}^a k_i \zeta_m(k_a a) \dot{\psi}_m(k_i a) - \varkappa_2{}^i k_a \dot{\zeta}_m(k_a a) \psi_m(k_i a)}. \quad \text{(VI b)}$$

a = Radius der Kugel.

Die Formel für die Kraft $\mathfrak{K}$, welche eine linear polarisierte ebene Welle von der Amplitude A auf eine Kugel vom Radius a ausübt, ergibt sich nach Debye folgendermaßen:

$$\mathfrak{K} = \frac{A^2}{2k_a{}^2} \sum_1^\infty \left\{ \frac{2m+1}{2}(a_m{}^1 + a_m{}^2) - \frac{2m+1}{m(m+1)}(a_m{}^1 a_m{}^2 + b_m{}^1 b_m{}^2 - \frac{m(m+2)}{m+1}(a_m{}^1 a_{m+1}^1 + b_m{}^1 b_{m+1}^1 + a_m{}^2 a_{m+1}^2 + b_m{}^2 b_{m+1}^2) \right\}. \quad (10)$$

Es empfiehlt sich, die Kraft $\mathfrak{K}$ zu vergleichen mit der Strahlungsenergie $w = \pi a^2 u$, die sich in einem zylindrischen Stück der einfallenden Welle von der Höhe 1 cm und dem Querschnitt πa^2 befindet. Diese Energie beträgt $\frac{a^2}{8} \cdot A^2$. Setzen wir noch $a k_a = \frac{2\pi a}{\lambda} = \varrho$, so wird

$$\frac{\mathfrak{K}}{u} = \frac{4A^2}{\varrho^2} \sum_1^\infty \left\{ \frac{2m+1}{2}(a_m{}^1 + a_m{}^2) - \frac{2m+1}{m(m+1)}(a_m{}^1 a_m{}^2 + b_m{}^1 b_m{}^2) - \frac{m(m+2)}{m+1}(a_m{}^1 a_{m+1}^1 + b_m{}^1 b_{m+1}^1 + a_m{}^2 a_{m+1}^2 + b_m{}^2 b_{m+1}^2) \right\}. \quad (11)$$

Wir betrachten einige besonders bemerkenswerte Sonderfälle.

a) Die vollkommen reflektierende Kugel.

In diesem Falle wird $\sigma = \infty$. Die Gleichungen (VI a) und (VI b) nehmen die einfache Form an

$$a_m{}^1 + i b_m{}^1 = \frac{\dot{\psi}_m(\varrho)}{\dot{\zeta}_m(\varrho)}, \qquad a_m{}^2 + i b_m{}^2 = \frac{\psi_m(\varrho)}{\zeta_m(\varrho)}.$$

Setzen wir

$$Y_m = \frac{\dot{\psi}_m(\varrho)}{\dot{\chi}_m(\varrho)}, \quad Z_m = \frac{\psi_m(\varrho)}{\chi_m(\varrho)},$$

so ergibt sich mit Hilfe der Formel (II)

$$\left.\begin{aligned} a_m{}^1 &= \frac{Y_m{}^2}{1+Y_m{}^2}; \quad b_m{}^1 = -\frac{Y_m}{1+Y_m{}^2}; \\ a_m{}^2 &= \frac{Z_m{}^2}{1+Z_m{}^2}; \quad b_m{}^2 = -\frac{Z_m}{1+Z_m{}^2}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Für kleine Werte von ϱ ist in 1. Näherung

$$\psi_1(\varrho) = \frac{\varrho^2}{3}, \tag{13a}$$

$$\dot{\psi}_1(\varrho) = \frac{2\varrho}{3}, \tag{13b}$$

$$\chi_1(\varrho) = \frac{1}{\varrho}, \tag{13c}$$

$$\dot{\chi}_1(\varrho) = -\frac{1}{\varrho^2}; \tag{13d}$$

so daß

$$a_1{}^1 = \frac{4}{9}\varrho^6, \quad b_1{}^1 = \frac{2}{3}\varrho^3, \quad a_1{}^2 = \frac{1}{9}\varrho^6, \quad a_2{}^2 = -\frac{1}{3}\varrho^3.$$

In 1. Näherung ist also für kleines ϱ

$$\frac{\mathfrak{K}}{w} = \frac{14}{3}\varrho^4. \tag{14}$$

Den gleichen Ausdruck hat bereits K. Schwarzschild[1]) für den Fall der vollkommen reflektierenden Kugel abgeleitet.

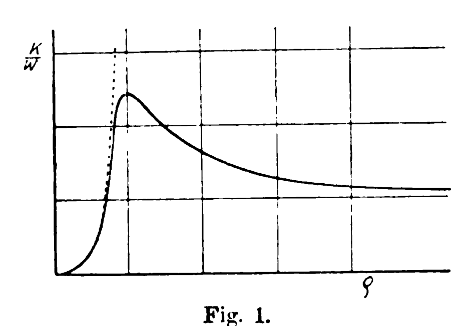


Fig. 1.

Die genaue numerische Rechnung führt zu der graphischen Darstellung in Fig. 1. Die punktierte Kurve entspricht der 1. Näherung für kleines ϱ. Die Strahlungskraft hat ein Maximum bei $\frac{2\pi a}{\lambda} = 1$. Das Verhältnis hat hier den zweieinhalbfachen Wert wie für eine sehr große Kugel, bei der $\frac{\mathfrak{K}}{w} = 1$ ist, wie schon die Berechnung auf Grund der geometrischen Optik ergibt.

1) K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 31, 293, 1901.

Von besonderem Interesse für kosmische Probleme ist ein Vergleich der Strahlungskraft $\mathfrak{K}$ mit der Gravitationskraft G im Sonnensystem. Da sowohl $\mathfrak{K}$ wie G umgekehrt proportional r^2 sind, so ist das Verhältnis $\mathfrak{K}/G$ unabhängig von r. Sei r_0 der Abstand der Erde von der Sonne, S die Solarkonstante auf der Erde in erg/cm²sec, so ist in der Entfernung r von der Sonne

$$w = \pi a^2 \frac{S}{c} \frac{r_0^2}{r^2}. \tag{15}$$

Seien ferner M und m die Massen von Sonne und Erde, s das spezifische Gewicht der Kugel, R der Radius der Erde, so ist

$$G = \frac{4}{3} \pi a^3 \cdot s \cdot \frac{M}{m} \cdot \frac{R^2}{r^2}. \tag{16}$$

Setzen wir noch

$$\frac{\mathfrak{K}}{w} = \varrho \cdot \varphi(\varrho),$$

so folgt

$$\frac{\mathfrak{K}}{G} = \frac{3 \pi r_0^2 \cdot m \cdot S \cdot \varphi(\varrho)}{2 R^2 \cdot M \cdot s \cdot c \cdot \lambda}. \tag{17}$$

Denken wir uns die ganze Strahlungsenergie der Sonne auf die Wellenlänge $\lambda = 0{,}6\ \mu$ konzentriert und setzen wir das spezifische Gewicht gleich 1, so ergibt sich unter Zugrundelegung von $S = 1{,}74 \cdot 10^6$ erg/cm²sec,

$$\frac{\mathfrak{K}}{G} = 8{,}0 \cdot \varphi(\varrho).$$

Für sehr kleines ϱ verschwindet $\mathfrak{K}/G$, ebenso für sehr großes ϱ. Dagegen überwiegt für gewisse mittlere Kugelgrößen, nämlich im angenommenen Falle für etwa $0{,}06\ \mu < 2a < 1{,}5\ \mu$, die Strahlungskraft der Sonne die Gravitation, und zwar im Maximum außerordentlich stark.

b) Die dielektrische Kugel.

Die Kugel habe eine reelle Dielektrizitätskonstante ε, μ sei gleich 1, $\sigma = 0$. Es findet also keine Absorption von Strahlung in der Kugel statt. $n = \sqrt{\varepsilon}$ sei der Brechungsindex des Kugelmaterials. Es ist dann

$$\varkappa_1^a = \varkappa_2^a = i \frac{\omega}{c} = i \frac{\varrho}{a}, \quad \varkappa_1^i = \varkappa_2^i = i \frac{\varepsilon \omega}{c} = i \frac{n^2 \varrho}{a},$$

$$k_a = \frac{\omega}{c} = \frac{\varrho}{a}, \quad k_i = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon} = \frac{n \varrho}{a}.$$

Wir betrachten zunächst die beiden Grenzfälle $n = 1$ und $n = \infty$. Im

ersten Falle werden, wie man durch Einsetzen der Konstanten in die Gleichungen (VIa) und (VIb) erkennt,

$$a_m{}^1 = a_m{}^2 = b_m{}^1 = b_m{}^2 = 0,$$

also $\mathfrak{K}/w = 0$. Dies ist selbstverständlich, denn mit $n = 1$ haben wir der Kugel die optischen Eigenschaften des Vakuums beigelegt. Der Fall $n = \infty$ führt zu genau demselben Resultat, wie die unter a) behandelte Bedingung $\sigma = \infty$.

Sind sowohl ρ, wie auch gleichzeitig $n\rho$ klein gegen 1, so lassen sich einfache erste Näherungen angeben. Setzen wir zur Abkürzung

$$Y_m = \frac{\psi_m(\rho)\dot{\psi}_m(n\rho) - n\dot{\psi}_m(\rho)\psi_m(n\rho)}{\chi_m(\rho)\dot{\psi}_m(n\rho) - n\dot{\chi}_m(\rho)\psi_m(n\rho)},$$

$$Z_m = \frac{n\psi_m(\rho)\dot{\psi}_m(n\rho) - \dot{\psi}_m(\rho)\psi_m(n\rho)}{n\chi_m(\rho)\dot{\psi}_m(n\rho) - \dot{\chi}_m(\rho)\psi_m(n\rho)},$$

so gelten wieder die Gleichungen (12). Aus den Näherungsgleichungen (13) folgt:

$$Y_1 = \frac{2}{3}\rho^3 \frac{1 - n^2}{2 + n^2}.$$

Z_1 ist proportional zu ρ^5 und daher zu vernachlässigen. Es ist also in 1. Näherung

$$a_1{}^1 = Y_1{}^2, \quad b_1{}^1 = -Y_1, \quad a_1{}^2 = b_1{}^2 = 0.$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (25) ein, so ergibt sich

$$\frac{\mathfrak{K}}{w} = \frac{8}{3}\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}\right)^2 \cdot \rho^4. \tag{18}$$

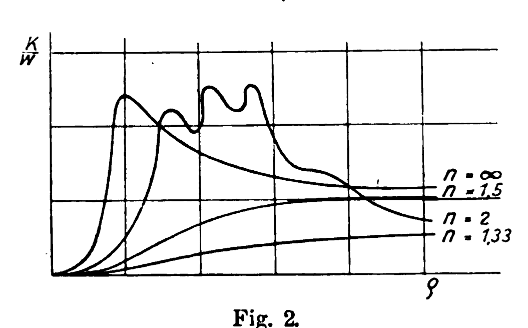


Fig. 2.

Das Resultat einer strengen numerischen Berechnung ist in Fig. 2 für $n = 1{,}33$, $n = 1{,}5$, $n = 2$ und $n = \infty$ wiedergegeben. Der Fall $n = 1$ entspricht der Abszisse. Interessant ist das Auftreten mehrerer

Maxima bei $n=2$. Diese Maxima, die natürlich auch bei anderen Werten von n auftreten und sich im Falle $n=\infty$ in das eine Maximum zusammendrängen, entsprechen, wie eine nähere Diskussion zeigt, denjenigen Werten von ϱ, bei denen Eigenschwingungen der Kugel auftreten.

Das Überwiegen der Strahlungskraft über die Gravitation erstreckt sich bei der dielektrischen Kugel über einen um so breiteren Bereich von Wellenlängen, je größer n ist. Für Brechungsexponenten, die kleiner sind als etwa der des Wassers, findet bei Annahme des spezifischen Gewichts 1 ein Überwiegen der Strahlungskraft über die Gravitation bei keiner Teilchengröße oder Wellenlänge mehr statt.

c) Die absorbierende Kugel.

Es sei $N=\sqrt{\varepsilon - i\frac{\sigma}{\omega}}$ der komplexe Brechungsindex der Kugel. Die Gleichungen (VIa) und (VIb) lassen sich dann folgendermaßen schreiben:

$$a_m{}^1 + i b_m{}^1 = \frac{\psi_m(\varrho)\cdot\dot{\psi}_m(N\varrho) - N\dot{\psi}_m(\varrho)\cdot\psi_m(N\varrho)}{\zeta_m(\varrho)\cdot\dot{\psi}_m(N\varrho) - N\dot{\zeta}_m(\varrho)\cdot\psi_m(N\varrho)}$$

$$a_m{}^2 + i b_m{}^2 = \frac{N\psi_m(\varrho)\,\dot{\psi}_m(N\varrho) - \dot{\psi}_m(\varrho)\,\psi_m(N\varrho)}{N\zeta_m(\varrho)\,\dot{\psi}_m(N\varrho) - \dot{\zeta}_m(\varrho)\,\psi_m(N\varrho)}.$$

Wenn man nur die niedrigste Potenz von ϱ in Rechnung setzt, so wird

$$a_1{}^1 + i b_1{}^1 = \frac{2i}{3}\varrho^3\frac{N^2-1}{N^2+2} = -\frac{2i}{3}\,\frac{1-\varepsilon+i\frac{\sigma}{\omega}}{2+\varepsilon-i\frac{\sigma}{\omega}}\,\varrho^3.$$

$a_1{}^2 + i b_1{}^2$ wird von kleinerer Größenordnung. Es folgt dann aus Gl. (11) in 1. Näherung

$$\frac{\mathfrak{K}}{w} = 12\varrho\cdot\frac{\frac{\sigma}{\omega}}{(\varepsilon+2)^2+\left(\frac{\sigma}{\omega}\right)^2}. \tag{19}$$

Es ist also in diesem Falle für kleines ϱ das Verhältnis $\mathfrak{K}/w$ der 1. Potenz von ϱ proportional, während es bei der nicht absorbierenden

Kugel weit schneller, nämlich wie ϱ^4 verschwindet. Fig. 3 gibt die graphische Darstellung einer genauen numerischen Berechnung für den

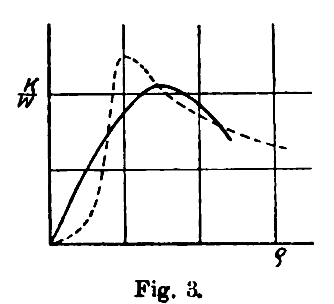


Fig. 3.

Fall $N = \frac{\pi}{2}(1 - i)$, einen Wert, der ungefähr den Verhältnissen beim Golde für $\lambda = 450\ \mu\mu$ entspricht. Zum Vergleich ist die Kurve für den Fall vollkommener Reflexion punktiert eingetragen.

d) Der Grenzwert der Strahlungskraft für kleine Wellenlängen ($\varrho \gg 1$).

Bei vollkommen reflektierenden Kugeln ist, wie bereits erwähnt, der Grenzwert, dem das Verhältnis $\mathfrak{K}/w$ bei ständiger Vergrößerung des Verhältnisses der Kugeldimensionen zur Wellenlänge der Strahlung zustrebt, gleich 1. Bei einer dielektrischen Kugel vom Brechungsindex n führt eine ziemlich umständliche Rechnung zu folgendem Resultat:

$$\frac{\mathfrak{K}}{w} = 1 - \mathfrak{J}_1(n) - \mathfrak{J}_2(n). \tag{20}$$

Hierin ist

$$\mathfrak{J}_1(n) = \Re \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-2i\tau_0} \left[r_1^{\,2} + (1 - r_1^{\,2}) \frac{e^{2i\tau_1}}{1 - r_1^{\,2} e^{2i\tau_1}} \right] \sin\tau_0 \cos\tau_0 \, d\tau_0 ,$$

$$\mathfrak{J}_2(n) = \Re \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-2i\tau_0} \left[r_2^{\,2} + (1 - r_2^{\,2}) \frac{e^{2i\tau_1}}{1 - r_2^{\,2} e^{2i\tau_1}} \right] \sin\tau_0 \cos\tau_0 \, d\tau_0 .$$

Das Zeichen $\Re$ bedeutet, daß der reelle Teil des Ausdrucks zu nehmen ist. τ_1 hängt mit τ_0 zusammen durch die Gleichung $\cos\tau_1 = \frac{1}{n}\cos\tau_0$. Ferner ist

$$r_1 = \frac{n \sin\tau_0 - \sin\tau_1}{n \sin\tau_0 + \sin\tau_1}, \qquad r_2 = \frac{\sin\tau_0 - n\sin\tau_1}{\sin\tau_0 + n\sin\tau_1}.$$

Diese Ausdrücke sind identisch mit den Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene polarisierte Strahlung, die auf eine Platte vom Brechungsindex n unter dem Einfallswinkel $\frac{\pi}{2} - \tau_0$ auffällt.

In voller Analogie zu der vorstehenden Arbeit von Debye hat G. Thilo (5) die von einer ebenen Welle auf einen Kreiszylinder von beliebigem Material ausgeübte Kraft berechnet. In diesem Falle ist natürlich die Lage der Polarisationsebene relativ zur Zylinderachse von Einfluß. Eine exakte numerische Berechnung hat Thilo nur für den Fall eines Wasserzylinders vom Radius 1 cm im Wellenlängenbereich von 3,7 cm bis 125,6 cm durchgeführt. Auch hier macht sich der Einfluß von Eigenschwingungen des Zylinders durch Singularitäten im Verlauf der Strahlungskraft bemerkbar. Das Hauptmaximum liegt bei $\frac{2\pi}{\lambda} = 0{,}09587$, ein besonders tiefes Minimum bei $\frac{2\pi}{\lambda} = 0{,}4648$. Je kleiner λ wird, desto unbedeutender werden die durch die Eigenfrequenz hervorgerufenen Singularitäten. Die abgeleiteten Gleichungen behalten Gültigkeit auch für den Fall mehrerer paralleler Zylinder.

P. S. Epstein (6) hat die Frage behandelt, ob mit dem Einschieben einer vollkommen leitenden unendlich dünnen Halbebene in einen mit schwarzer Strahlung erfüllten Hohlraum eine Arbeitsleistung verbunden ist. Fällt eine ebene, linear polarisierte Welle auf die Halbebene, so werden die Strahlen, welche ihre Kante berühren, je nach der Lage der Polarisationsebene, zum Einfallslot hin oder von ihm fort gebeugt. Es entsteht daher entweder ein Druck oder ein Zug auf die Kante, der bei Verschiebung der Halbebene in ihrer eigenen Ebene einen Aufwand von positiver oder negativer Arbeit erfordert. In einer auf alle Richtungen und alle Polarisationsebenen gleichmäßig verteilten Strahlung heben sich jedoch Druck und Zug gegenseitig auf, so daß eine Verschiebung der Halbebene ohne Arbeitsleistung möglich ist.

§ 4. Die von einer ebenen Welle auf atomistische Gebilde ausgeübte Kraft.

Die von einer ebenen Welle auf einen idealen, in einer Richtung (x) schwingungsfähigen Planckschen Oszillator (Dipol) ausgeübte Kraft kann man, wie es F. Hasenöhrl (7) und A. Einstein und L. Hopf (8) getan haben, durch Berechnung der Kraftwirkung des Feldes auf die Ladungen des Oszillators ableiten. Man kann aber auch von dem bekannten Ausdruck für die von dem Oszillator absorbierte Energie aus-

gehen, welche, durch c dividiert, die auf denselben wirkende Kraft ergibt. Auf den Oszillator falle eine ebene Welle, deren Komponenten am Orte des Oszillators durch die Fouriersche Reihe

$$\mathfrak{E}_z = \mathfrak{H}_y = \sum_{m=0}^{m=\infty} A_m \cos\left(\frac{mt}{\mathfrak{T}} - \vartheta_m\right) \tag{21}$$

gegeben seien, wobei $\mathfrak{T}$ eine sehr große Zeit bedeute. Sind die Phasen der einzelnen Komponenten der Welle völlig voneinander unabhängig, so ist nach M. Planck[1]) die in der Zeiteinheit von dem Oszillator absorbierte Energie

$$\overline{\mathfrak{E}_z \dot{\mathfrak{p}}} = \frac{3c^3}{16\pi^2} \sum_{m=0}^{m=\infty} \frac{A_m^2 \sin^2\gamma_m}{\nu^2}, \tag{22}$$

wobei $\operatorname{tg}\gamma_m = \frac{\sigma\nu^3}{\pi\nu_0(\nu_0^2 - \nu^2)}$, $\nu = \frac{m}{\mathfrak{T}}$, $\mathfrak{p}$ das Moment, ν_0 die Eigenfrequenz und σ die Dämpfungskonstante des Oszillators bedeute. Nach M. Planck (l. c.) ist ferner

$$\sum_{m=0}^{m=\infty} \frac{A_m^2 \sin^2\gamma_m}{\nu^2} = \frac{\sigma}{2\nu_0} \mathfrak{T} \cdot \overline{A_m^2}. \tag{23}$$

Die Querstriche bezeichnen den Mittelwert. Demnach ist die auf den Oszillator wirkende Kraft

$$\mathfrak{K} = \frac{3c^2\sigma}{32\pi^2\nu_0} \mathfrak{T} \cdot \overline{A_m^2}. \tag{24}$$

Ist die Welle monochromatisch, so entnehmen wir aus Gl. (22) ohne weiteres

$$\mathfrak{K} = \frac{3c^2}{16\pi^2\nu^2} A^2 \sin^2\gamma_\nu. \tag{25}$$

Diese Formel ist von P. Debye (4) und von F. Hasenöhrl (7) abgeleitet worden. Führen wir noch den aus der Strahlungsdämpfung folgenden Wert von σ, nämlich

$$\sigma = \pi\nu_0 \frac{4\pi e^2}{3mc^3} \tag{26}$$

ein, so folgt

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 1. Aufl., S. 121.

$$\mathfrak{K} = \frac{3c^2A^2}{16\pi^2\nu^2} \cdot \frac{\left(\frac{4\pi e^2\nu^3}{3mc^3}\right)^2}{(\nu_0{}^2 - \nu^2)^2 + \left(\frac{4\pi e^2\nu^3}{3mc^3}\right)^2}, \tag{27}$$

ν_0 hängt ab von der quasielastischen Kraft, die das Elektron an seine Ruhelage bindet. Lassen wir diese Null werden, so erhalten wir die Formel für ein freies Elektron. Es ist nun in allen in Betracht kommenden Fällen $\frac{4\pi e^2\nu}{3mc^3} \ll 1$. Berücksichtigen wir dies, so lautet der Ausdruck für die auf ein freies Elektron wirkende Kraft einfach

$$\mathfrak{K} = \frac{e^4}{3m^2c^4} \cdot A^2. \tag{28}$$

Die Gl. (28) ist von F. Hasenöhrl (7) und später von L. Page (9) abgeleitet worden.

Die wirklichen Atome sind keine idealen Oszillatoren. Es kann daher Gl. (27) auch nicht als ein auf sie zutreffender Ausdruck angesehen werden. Für die Berechnung der Strahlungskraft, die auf ein der Bohrschen Theorie entsprechendes Atom wirkt, fehlt zur Zeit jeder Anhaltspunkt, da der zeitliche Ablauf des Absorptions- und Emissionsvorganges noch ganz unbekannt ist. Es kann (s. z. B. M. N. Saha (12)) nur soviel gesagt werden, daß mit der Absorption eines Energiequantums $h\nu$ aus einer ebenen Welle Bewegungsgröße vom Betrage $\frac{h\nu}{c}$ auf das absorbierende Atom übertragen werden muß. Ein gleicher Betrag an Bewegungsgröße würde bei der Emission auf das Atom übergehen, falls die Annahme zutreffen sollte, daß ein Atom Strahlung nur in Form eines engbegrenzten Bündels („Nadelstrahlung") emittiert, während nach der gewöhnlichen Annahme eine Änderung der Bewegungsgröße bei der Emission nicht eintritt.

§ 5. Die von der Strahlung auf bewegte Körper ausgeübte Kraft.

Die Komponenten der Strahlungskraft auf einen bewegten Körper, gemessen in einem ruhenden System S, lassen sich in sehr einfacher Weise auf diejenigen in einem mitbewegten System S' zurückführen. Das System S' bewege sich relativ zu S mit der Geschwindigkeit v in der gemeinsamen x- bzw. x'-Richtung. Sei q die Geschwindigkeit eines Körpers von der Ruhmasse m im System S, q' diejenige im System S',

so ist die x-Komponente einer auf diesen Körper wirkenden Kraft $\mathfrak{K}$ im System S[1])

$$\mathfrak{K}_x = \frac{d}{dt}\left(\frac{m q_x}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\right). \tag{29}$$

Nun ist

$$q_x = \frac{q_x' + v}{1 + \frac{q_x' v}{c^2}}, \tag{30a}$$

$$\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}} = \frac{\sqrt{\left(1-\frac{q'^2}{c^2}\right)\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)}}{1+\frac{q_x' v}{c^2}}, \tag{30b}$$

$$\frac{d}{dt} = \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\,\frac{d}{dt'}, \tag{30c}$$

also

$$\mathfrak{K}_x = \frac{d}{dt'}\left(\frac{m(q_x' + v)}{\sqrt{1-\frac{q'^2}{c^2}}}\right). \tag{31}$$

Es ist aber

$$\frac{d}{dt'}\left(\frac{m q_x'}{\sqrt{1-\frac{q'^2}{c^2}}}\right) = \mathfrak{K}_x' \tag{32}$$

die auf die Masse m in der x'-Richtung wirkende Kraft im System S'. Setzen wir jetzt $q' = 0$, so ergibt sich

$$\mathfrak{K}_x = \mathfrak{K}_x' + v\frac{dm}{dt'}. \tag{33}$$

Die Masse m setzt sich zusammen aus der „materiellen" Masse des Körpers m_0 und der Masse seines — im System S' gemessenen — Energieinhalts $\frac{W'}{c^2}$. Bei den hier zu behandelnden Problemen scheiden Änderungen der materiellen Masse aus, so daß

$$\mathfrak{K}_x = \mathfrak{K}_x' + \frac{v}{c^2}\frac{dW'}{dt'}. \tag{34}$$

---

1) Bezüglich aller in diesem Bericht vorkommenden relativistischen Transformationen s. z. B. A. Einstein, dieses Jahrb. 4, 411, 1907 und 5, 98, 1908.

In gleicher Weise berechnen wir die beiden senkrecht zur Bewegungsrichtung wirkenden Kraftkomponenten

$$\mathfrak{K}_y = \frac{d}{dt}\left(\frac{m q_y}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\right), \tag{35a}$$

$$\mathfrak{K}_z = \frac{d}{dt}\left(\frac{m q_z}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\right). \tag{35b}$$

Unter Benutzung der Transformationen

$$q_y = q_y' \frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{1+\frac{q_x' v}{c^2}}, \tag{36a}$$

$$q_z = q_z' \frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{1+\frac{q_x' v}{c^2}}, \tag{36b}$$

und der Transformationen 30b und 30c erhalten wir

$$\mathfrak{K}_y = \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\frac{d}{dt'}\left(\frac{m q_y'}{\sqrt{1-\frac{q'^2}{c^2}}}\right) = \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\mathfrak{K}_y', \tag{37a}$$

$$\mathfrak{K}_z = \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\frac{d}{dt'}\left(\frac{m q_z'}{\sqrt{1-\frac{q'^2}{c^2}}}\right) = \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\cdot\mathfrak{K}_y'. \tag{37b}$$

Die Gleichungen (33), (37a) und (37b) sind von Hasenöhrl (7) auf etwas weniger einfache Weise abgeleitet und auf stationäre Zustände ($W' = \text{const}$) angewendet worden. Wegen der Lorentzkontraktion sind die Gleichungen (37) mit der Aussage identisch, daß die auf die Volumeneinheit des Körpers senkrecht zur Bewegungsrichtung wirkenden Kräfte im ruhenden und im mitbewegten System einander gleich sind. Dagegen ist nach Gl. (33) die in Richtung der Bewegung auf den ganzen Körper wirkende Kraft in beiden Systemen dieselbe, wenn $W' = \text{const}$. Dies trifft zu bei einem Körper, der sich mit seiner Umgebung im Strahlungsgleichgewicht befindet, ferner im Falle vollkommener Reflexion.

Besonders interessant ist der Spezialfall, daß $\mathfrak{K}_x' = 0$, während $\frac{dW'}{dt'}$ nicht gleich Null ist, z. B. für eine sich selbst überlassene, bewegte Kugel, die (im mitbewegten System gemessen) nach allen Seiten gleich viel Energie ausstrahlt, aber keine Einstrahlung erfährt. Die Beschleunigung ist dann im mitbewegten System Null, und infolgedessen auch im ruhenden System. Daraus folgt, daß die übrigbleibende Kraft

$$\mathfrak{K}_x = \frac{v}{c^2} \cdot \frac{dW'}{dt'}$$

nicht auf den Körper im eigentlichen Sinne beschleunigend wirkt. Die der Kraft $\mathfrak{K}_x$ gleiche Änderung der Bewegungsgröße besteht nämlich darin, daß sich die Masse des Körpers, durch Ausstrahlung der Energie dW' in der Zeit dt', um den Betrag $\frac{1}{c^2}\frac{dW'}{dt'}$ vermindert. Die Differenz der Bewegungsgrößen vor und nach der Ausstrahlung findet sich wieder in der Bewegungsgröße der ausgestrahlten Energie.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß M. Edser (10) den Strahlungsdruck auf einen bewegten vollkommenen Spiegel rein elektrodynamisch abgeleitet hat. Die erhaltenen Resultate bieten nichts Neues, denn bekanntlich ist die Maxwell-Lorentzsche Theorie in voller Übereinstimmung mit der Relativitätstheorie. Die Arbeit ist nur ein neuer schlagender Beweis dafür, wie ungeheuer überlegen die relativistische Behandlungsweise jeder anderen Methode bei diesem Problem ist.

Als Beispiel, und zwecks Verwendung im Teil III, berechnen wir die Kraft, die eine ebene Welle auf eine vollkommen absorbierende bewegte Kugel ausübt, deren Radius so groß gegen die Wellenlänge der Strahlung ist, daß die Beugung vernachlässigt werden kann. Die Kugel bewege sich in der x-Richtung mit der Geschwindigkeit v. Die Wellennormale bilde im System S' den Winkel ϑ' mit der x'-Richtung. Ihre Projektion auf die $y'z'$-Ebene bilde den Winkel φ' mit der y'-Achse. Die in der Zeiteinheit durch die Einheit einer zur Wellennormalen senkrechten Ebene wandernde Energie sei im System S' gleich K'. Die Amplituden der Welle transformieren sich nach der Gleichung

$$A' = A \frac{1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{38}$$

Es ist daher

$$K' = K \frac{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \tag{39}$$

Es ist ferner

$$\cos\vartheta' = \frac{\cos\vartheta - \frac{v}{c}}{1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta}, \tag{40a}$$

$$\sin\vartheta' = \sin\vartheta \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta}, \tag{40b}$$

$$\varphi' = \varphi. \tag{40c}$$

Bedeute a den Radius der Kugel, so ist die von der auffallenden Strahlung im System S' ausgeübte Kraft

$$\mathfrak{K}' = \pi a^2 \cdot \frac{K'}{c} \tag{41}$$

mit den Komponenten

$$\mathfrak{K}_x' = \pi a^2 \cdot \frac{K}{c} \frac{\left(\cos\vartheta - \frac{v}{c}\right)\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \tag{42a}$$

$$\mathfrak{K}_y' = \pi a^2 \cdot \frac{K}{c} \frac{\sin\vartheta\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cos\varphi, \tag{42b}$$

$$\mathfrak{K}_z' = \pi a^2 \cdot \frac{K}{c} \cdot \frac{\sin\vartheta\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \sin\varphi, \tag{42c}$$

Nehmen wir an, daß die Kugel die absorbierte Energie, vom System S' aus beurteilt, nach allen Seiten gleichmäßig wieder ausstrahlt (große Wärmeleitfähigkeit oder schnelle Rotation), so wird $\frac{dW'}{dt'} = 0$, und die emittierte Strahlung übt insgesamt (oder im Zeitmittel) im System S'

keine Kraft auf die Kugel aus. Es ergibt sich also für die Kraftkomponenten im ruhenden System S auf Grund der Gleichungen (33), (37a) und (37b)

$$\mathfrak{K}_x = \pi a^2 \frac{K}{c} \frac{\left(\cos\vartheta - \frac{v}{c}\right)\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)}{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \tag{43a}$$

$$\mathfrak{K}_y = \pi a^2 \frac{K}{c} \sin\vartheta \left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)\cos\varphi \tag{43b}$$

$$\mathfrak{K}_z = \pi a^2 \frac{K}{c} \sin\vartheta \left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)\sin\varphi . \tag{43c}$$

Zwecks späterer Anwendung ist es zweckmäßig, die Kraft $\mathfrak{K}$ in diejenigen zwei Komponenten $\mathfrak{K}_r$ und $\mathfrak{K}_\vartheta$ zu zerlegen, welche in die Richtung der einfallenden Strahlung und in die dazu senkrechte Richtung fallen. Höhere Potenzen von $\frac{v}{c}$ wollen wir vernachlässigen. Wir denken uns die einfallende ebene Welle herkommend von einem in der sehr großen Entfernung r gelegenen Punkte O. Die Kraftkomponente in der Richtung $\mathfrak{r}$ ist dann

$$\mathfrak{K}_r = \mathfrak{K}_x \cos\vartheta + \sqrt{\mathfrak{K}_y^2 + \mathfrak{K}_z^2}\,\sin\vartheta = \pi a^2 \frac{K}{c}\left(1 - 2\frac{\dot r}{c}\right), \tag{44a}$$

diejenige in der dazu senkrechten Richtung

$$\mathfrak{K}_\vartheta = \mathfrak{K}_x \sin\vartheta - \sqrt{\mathfrak{K}_y^2 + \mathfrak{K}_z^2}\,\cos\vartheta = -\pi a^2 \frac{K}{c} r\dot\vartheta . \tag{44b}$$

Hierbei ist gesetzt

$$\cos\vartheta = \frac{\dot r}{v}, \tag{45a}$$

$$\sin\vartheta = \frac{r\dot\vartheta}{v}. \tag{45b}$$

Ist die Kugel nicht völlig schwarz, sondern vollkommen spiegelnd, so ist die von der einfallenden Welle ausgeübte Kraft im System S' ebenfalls gleich $\pi a^2 \frac{K'}{c}$. Die Kraftwirkung der reflektierten Strahlung ist Null, denn die von dieser herrührende Kraftkomponente in Richtung der einfallenden Strahlung ist

$$2\pi a^2 \frac{K'}{c} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\vartheta' \cos\vartheta' \cos 2\vartheta' d\vartheta' = 0 . \tag{46}$$

Demnach gelten die abgeleiteten Gleichungen ebenfalls für diesen Fall und für eine Mischung beider Fälle, wenn nämlich ein Teil der einfallenden Strahlung absorbiert, der andere Teil regulär reflektiert wird.

Wird dagegen die absorbierte Strahlungsenergie nicht gleichmäßig von allen Teilen der Kugelfläche, sondern sofort am Orte der Absorption wieder emittiert, oder ist die Reflexion zwar vollkommen, aber diffus, so tritt eine Änderung ein. Wir wollen annehmen, daß die Emission bzw. diffuse Reflexion nach dem Kosinusgesetz erfolge. Die emittierte bzw. reflektierte Strahlung übt dann (s. § 2) auf die Einheit einer ebenen ruhenden Fläche den Druck

$$\mathfrak{K} = \frac{2}{3} \frac{Q}{c} \tag{47}$$

aus, wenn Q die von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit emittierte bzw. reflektierte Energie bedeutet. Sei $d\sigma = 2\pi a^2 \sin\vartheta\, d\vartheta$ ein ringförmiges axialsymmetrisches Flächenelement der von einer ebenen Welle getroffenen Hälfte einer Kugel, so wird in der Zeiteinheit von diesem Flächenelement absorbiert und wieder emittiert die Energie

$$dQ = 2\pi a^2 K \cdot \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\,. \tag{48}$$

Die gesamte Kraft, die die emittierte Strahlung in der Richtung der einfallenden Welle ausübt, ist demnach

$$\mathfrak{K} = \frac{2}{3c} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\vartheta\, dQ = \frac{4}{9} \pi a^2 \frac{K}{c}\,. \tag{49}$$

Einfallende und emittierte Strahlung üben also zusammen auf die Kugel die Kraft aus

$$\mathfrak{K} = \frac{13}{9} \pi a^2 \frac{K}{c}\,. \tag{50}$$

In dem gedachten Falle wären also die abgeleiteten Formeln alle mit dem Faktor $\frac{13}{9}$ zu multiplizieren. Weitere Modifikationen ergeben sich, wenn, wie es wohl bei den Himmelskörpern der Fall ist, die absorbierte Energie zum Teil erst kurze Zeit nach der Absorption, also nachdem die erwärmte Stelle sich ein wenig gedreht hat, wieder emitiert wird.

F. Hasenöhrl (7) hat die auf eine vollkommen spiegelnde, bewegte Ebene und Kugel in einem mit schwarzer Strahlung erfüllten Raume wirkende Kraft berechnet. Das für die vollkommen spiegelnde Kugel gefundene Resultat gilt nach dem vorstehend Gesagten auch für eine

mit der Strahlung im Gleichgewicht befindliche vollkommen absorbierende Kugel. Wir können das Resultat sofort aus den Gl. (43) ableiten. Es sei die Strahlungsintensität innerhalb eines räumlichen Winkels $d\Omega = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ gleich $K \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$. Um die auf eine in dieser Strahlung gleichförmig in der x-Richtung bewegte Kugel wirkende verzögernde Kraft zu berechnen, haben wir nun in Gl. (43a) an Stelle von K zu setzen: $K \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ und über ϑ von O bis π, über φ von O bis 2π zu integrieren. $\mathfrak{K}_y$ und $\mathfrak{K}_z$ werden aus Symmetriegründen gleich Null.

Es ergibt sich dann

$$\mathfrak{K} = -\frac{4}{3}\pi a^2 \frac{v}{c\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \cdot \frac{4\pi K}{c}. \tag{51}$$

$\frac{4\pi K}{c} = u$ ist die räumliche Strahlungsdichte. Es ist also für $v \ll c$

$$\mathfrak{K} = -\frac{4}{3}\pi a^2 u \frac{v}{c} = -\frac{m}{as} u \cdot \frac{v}{c} \tag{52}$$

(m = Masse, s = Dichte der Kugel).

A. Einstein und L. Hopf (8) haben im Anschluß an Gl. (24) die Kraft berechnet, die auf einen beweglichen Oszillator in einem Strahlungsfeld wirkt. Indem sie für die mittlere kinetische Energie den Gleichverteilungssatz der Energie zugrunde legen, berechnen sie das aus den Impulsschwankungen des Oszillators folgende Strahlungsgesetz, welches sich als identisch mit dem Gesetz von Rayleigh-Jeans ergibt. Dies ist natürlich eine Folge der bekannten Tatsache, daß der Gleichverteilungssatz bei quantenhaften Vorgängen, wie sie sich bei der Wechselwirkung von Strahlung und wirklichen Atomen abspielen, keine Gültigkeit besitzt.

Den umgekehrten Weg ist A. D. Fokker (11) gegangen. Er berechnet aus dem Druck der Strahlung die mittlere kinetische Energie der Brownschen Bewegung eines freien Elektrons, sowie eines ebenen vollkommenen Spiegels, ferner die mittlere Rotationsenergie eines beliebig gestalteten spiegelnden Körpers im Felde einer dem Planckschen Gesetz gehorchenden Strahlung, und er findet, daß bei allen diesen Körpern auf jeden Freiheitsgrad nur die Energie $0{,}0417 \cdot \frac{1}{2} kT$ entfällt, anstatt $\frac{1}{2} kT$, wie es der Gleichverteilungssatz fordert.

§ 6. Der Drehimpuls der Strahlung.

Ein schwingender Dipol besitzt im allgemeinen, außer im Falle linearer Schwingung, mechanischen Drehimpuls. Empfängt er keine Anregung von außen, so klingt seine Schwingung durch Strahlungsdämpfung ab, und der Drehimpuls verschwindet. Da Drehimpuls nicht verloren gehen kann, so muß er sich als elektromagnetischer Drehimpuls in der von dem Dipol ausgesandten Strahlung wiederfinden. M. Abraham (13) hat den von einem schwingenden Dipol ausgesandten Drehimpuls berechnet[1]). Der Dipol bestehe aus einer örtlich festen positiven und einer daran quasielastisch gebundenen negativen Ladung (Elektron). Sei $\mathfrak{r}$ der Fahrstrahl von der positiven Ladung nach einem Punkte des Raumes, so ist die Dichte des elektromagnetischen Drehimpulses in diesem Punkte nach M. Abraham[2])

$$\mathfrak{y} = \frac{1}{4\pi c}\left[\mathfrak{r}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]\right] = \frac{1}{4\pi c}\left\{\mathfrak{E}(\mathfrak{r}\mathfrak{H}) - \mathfrak{H}(\mathfrak{r}\mathfrak{E})\right\}. \tag{53}$$

Sei $\mathfrak{p}$ das Moment des Dipols, r der absolute Betrag von $\mathfrak{r}$, so ist nach H. Hertz[3]) das Feld des Dipols dargestellt durch die Gleichungen

$$\mathfrak{E} = \operatorname{grad}\operatorname{div}\left\{\frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\right\} - \frac{1}{c^2}\,\frac{\ddot{\mathfrak{p}}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}, \tag{54a}$$

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\operatorname{curl}\left\{\frac{\dot{\mathfrak{p}}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\right\}. \tag{54b}$$

Oder nach Ausführung der Operationen

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{c^2 r}\left\{\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}\ddot{\mathfrak{p}})}{r^2} - \ddot{\mathfrak{p}}\right\} + \frac{1}{c r^2}\left\{\frac{3\mathfrak{r}(\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{p}})}{r^2} - \dot{\mathfrak{p}}\right\} + \frac{1}{r^3}\left\{\frac{3\mathfrak{r}(\mathfrak{r}\mathfrak{p})}{r^2} - \mathfrak{p}\right\}, \tag{55a}$$

$$\mathfrak{H} = -\frac{1}{c^2 r}\left[\frac{\mathfrak{r}}{r},\ \ddot{\mathfrak{p}}\right] - \frac{1}{c r^2}\left[\frac{\mathfrak{r}}{r},\ \dot{\mathfrak{p}}\right]. \tag{55b}$$

Das Argument von $\mathfrak{p}$ und seinen Abgeleiteten ist wieder $t - \frac{r}{c}$. Der magnetische Vektor steht also stets senkrecht auf $\mathfrak{r}$, und das erste Glied der Gl. (53) wird Null. Dagegen steht der elektrische Vektor im allgemeinen nicht senkrecht auf $\mathfrak{r}$; vielmehr ist

$$(\mathfrak{r}\mathfrak{E}) = \frac{2}{c r}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\,\dot{\mathfrak{p}}\right) + \frac{2}{r^2}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\,\mathfrak{p}\right). \tag{56}$$

1) S. a. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., S. 521.
2) M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 4. Aufl., Bd. 2, S. 33.
3) M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 4. Aufl., Bd. 2, S. 342.

Wir beschränken uns auf die Betrachtung großer Werte von r, also die sog. Wellenzone, und berücksichtigen demgemäß in den Gl. (55b) und (56) nur die zu $\frac{1}{r}$ proportionalen Glieder. Es ergibt sich dann die räumliche Dichte des Drehimpulses zu

$$\mathfrak{y} = \frac{1}{2\pi c^4 r^4} (\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{p}})(\mathfrak{r}\ddot{\mathfrak{p}}). \tag{57a}$$

Ist $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit des Elektrons im Dipol, so ist $\dot{\mathfrak{p}} = e\mathfrak{v}$, $\ddot{\mathfrak{p}} = e\dot{\mathfrak{v}}$, und es wird

$$\mathfrak{y} = \frac{e^2}{2\pi c^4 r^4} (\mathfrak{r}\mathfrak{v})(\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{v}}). \tag{57b}$$

Aus dieser Gleichung folgt für einen kreisförmig schwingenden Dipol, daß er keinen Drehimpuls in Richtung seiner Rotationsachse emittiert, dort, wo seine Schwingung zirkular polarisiert ist, dagegen den maximalen Drehimpuls in seiner Schwingungsebene, wo seine Schwingung linear polarisiert ist. Das rührt daher, daß in dieser Richtung die Abweichung des elektrischen Vektors vom Lot auf den Fahrstrahl ihr Maximum hat, während in der axialen Richtung die Schwingungen streng transversal sind. Das Auftreten eines Drehimpulses der Strahlung ist gemäß Gl. (53) an eine Abweichung von der Transversalität gebunden.

Wir berechnen jetzt den Drehimpuls, den der Dipol in der Zeit dt emittiert. Der Dipol befinde sich im Nullpunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems (xyz). ϑ sei der Winkel eines vom Dipol ausgehenden Fahrstrahls gegen die z-Achse, φ der Winkel zwischen der Projektion des Fahrstrahls auf die xy-Ebene und der x-Achse. Der von dem Dipol in der Zeit dt ausgesandte Drehimpuls pflanzt sich in Form einer Kugelwelle von der Dicke $c \cdot dt$ in den Raum fort. Berechnen wir also den Inhalt einer solchen Kugelwelle an Drehimpuls zu einer Zeit t, wo sie den inneren Radius r hat, so gibt uns dies den Drehimpuls, den der Dipol in einem um die Zeit $\frac{r}{c}$ zurückliegenden Zeitelement dt emittierte. Wir haben also nur $\mathfrak{y}$ über alle Volumelemente $d\tau = r^2 c\,dt \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ der Kugelschale zu integrieren. Wie groß wir r wählen, ist dabei offenbar gleichgültig, da es aus dem Resultat herausfallen muß. Wir erhalten so den in dem Zeitelement dt emittierten Drehimpuls

$$d\mathfrak{Y} = r^2 c\,dt \int \mathfrak{y} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{dt}{2\pi c^3 r^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} (\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{p}})(\mathfrak{r}\ddot{\mathfrak{p}}) \sin\vartheta\, d\vartheta. \tag{58}$$

Nach Ausführung der Integration und Division durch dt erhalten wir

$$\frac{d\mathfrak{Y}}{dt} = \frac{2}{3c^3}[\dot{\mathfrak{p}}\ddot{\mathfrak{p}}]. \tag{59}$$

Schwingt der Dipol in einem Kreise mit dem Radius a und ist ω die Winkelgeschwindigkeit des kreisenden Elektrons, so beträgt der in der Zeiteinheit ausgesandte Drehimpuls

$$\mathfrak{Y} = \frac{2e^2}{3c^3}\omega^3 a^2. \tag{60}$$

Die in der gleichen Zeit emittierte Energie beträgt[1])

$$W = \frac{2e^2}{c^3}\omega^4 a^2.$$

Es besteht also zwischen W und $\mathfrak{Y}$ die Beziehung

$$W = \mathfrak{Y}\cdot\omega. \tag{61}$$

Diese Beziehung kann man auch unmittelbar aus dem Energieprinzip ableiten. An dem Dipol greift ein Drehmoment an von der Größe

$$\mathfrak{N} = \frac{d\mathfrak{Y}}{dt}. \tag{62}$$

Dieses Drehmoment leistet in der Zeiteinheit die Arbeit

$$\frac{dW}{dt} = \mathfrak{N}\omega = \frac{d\mathfrak{Y}}{dt}\cdot\omega. \tag{63}$$

Hieraus folgt durch Integration die Gleichung (61).

A. Rubinowicz[2]) hat den Satz von der Erhaltung des Drehimpulses in sehr bemerkenswerter Weise auf die Bohrsche Theorie der Serienspektra angewandt. Er kommt auf Grund dieses Satzes zu einer Polarisationsregel und einem sog. Auswahlprinzip für die Emission von Serienlinien. Danach können bei wasserstoffähnlichen Atomen, die keiner Wirkung äußerer Felder unterliegen, nur solche Sprünge der azimutalen Quantenzahl vorkommen, bei denen diese sich gar nicht oder nur um eine positive oder negative Einheit ändert. Im ersteren Falle ist das Licht linear, in den letzteren Fällen zirkular polarisiert. Die Bahnebene des emittierenden Elektrons ändert bei der Emission ihre Lage im Raume nicht. Bei nicht wasserstoffähnlichen Atomen liegt die Sache etwas verwickelter[3]).

J. H. Poynting (14) hat, auf einer mechanischen Analogie fußend, die Vermutung ausgesprochen, daß eine zirkular polarisierte, ebene

1) M. Abraham, Theorie der Elektrizität, Band 2, S. 61.
2) A. Rubinowicz, Phys. Zeitschr. 19, 441, 465, 1918.
3) Näheres s. a. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., S. 387; F. Reiche, Die Quantentheorie, S. 128.

Welle Drehimpuls mit sich führe. Daß dies nicht der Fall ist — wie schon P. Ehrenfest[1]) bemerkte —, sieht man ohne weiteres aus Gl. (53). Pflanzt sich eine ebene, zirkular polarisierte Welle in der z-Richtung fort, so kommt aus Symmetriegründen nur eine z-Komponente des Drehimpulses in Betracht. Sei $\mathfrak{r}$ der Fahrstrahl von einem beliebigen Punkte des Raumes nach einem beliebigen Punkte der Welle, so ist nach Gl. (53)

$$\mathfrak{y}_z = \frac{1}{4\pi c}\left\{\mathfrak{E}_z(\mathfrak{r}\mathfrak{H}) - \mathfrak{H}_z(\mathfrak{r}\mathfrak{E})\right\} = 0, \tag{64}$$

da in der ebenen Welle $\mathfrak{E}_z = \mathfrak{H}_z = 0$.

Nun hat K. Schaposchnikow (15) einen Beweis für das Vorhandensein eines Drehimpulses in einer ebenen, zirkular polarisierten Welle zu führen versucht, und H. Busch (16) glaubte den gleichen Schluß aus einem allgemeinen Prinzip ziehen zu können. Der Beweis von Schaposchnikow scheint auf den ersten Blick einzuleuchten. Trifft eine ebene, zirkular polarisierte Welle auf einen vollkommen absorbierenden Körper, so setzt sie die in diesem befindlichen Elektronen in kreisende Bewegung. Es tritt also an den Elektronen zweifellos Drehimpuls auf, und es wird von den Elektronen auch solcher durch reibungsartige Vorgänge an den absorbierenden Körper abgegeben. Schaposchnikow schließt, daß dieser Drehimpuls aus der Welle stammen müsse. Es ist nicht ohne Interesse, den Fehler, der dieser Betrachtung zugrunde liegt, im einzelnen zu verfolgen. Er liegt in einer unvollständigen Beschreibung des Vorganges, indem nämlich übersehen worden ist, daß die schwingenden Elektronen auch strahlen. Zur Richtigstellung wollen wir uns zunächst folgende einfachere Frage stellen: Woher stammt der Drehimpuls, den ein Dipol im Felde einer ebenen, zirkular polarisierten Welle empfängt, bzw. wo steckt die Kompensation für diesen Drehimpuls?

Im stationären Falle ist der Drehimpuls des Dipols konstant, und wir haben es nur mit dem Drehimpuls des Feldes zu tun, wobei wir wieder nur die Komponente in Richtung der erregenden Welle (z-Richtung) zu betrachten brauchen. Bezeichnen wir das erregende Feld durch den Index 1, das Feld des schwingenden Dipols allein durch den Index 2, so ist gemäß Gl. (53) die räumliche Dichte der z-Komponente des Drehimpulses in einem Punkte des Raumes

$$\mathfrak{y}_z = \frac{1}{4\pi c}\left\{(\mathfrak{E}_{z_1} + \mathfrak{E}_{z_2})(\mathfrak{r}\mathfrak{H}_1 + \mathfrak{r}\mathfrak{H}_2) - (\mathfrak{H}_{z_1} + \mathfrak{H}_{z_2})(\mathfrak{r}\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{r}\mathfrak{E}_2)\right\}.$$

1) P. Ehrenfest, Journ. d. russ. Phys. Ges. 48, 17, 1911.

Dieser Ausdruck reduziert sich wegen $\mathfrak{E}_{z_1} = \mathfrak{H}_{z_1} = 0$ und $(\mathfrak{r}\mathfrak{H}_2) = 0$ auf

$$\mathfrak{y}_z = \frac{1}{4\pi c}\left\{\mathfrak{E}_{z_2}(\mathfrak{r}\mathfrak{H}_1) - \mathfrak{H}_{z_2}(\mathfrak{r}\mathfrak{E}_1) - \mathfrak{H}_{z_1}(\mathfrak{r}\mathfrak{H}_2)\right\} = \mathfrak{y}_{12} + \mathfrak{y}_2. \quad (65)$$

Es treten also Glieder auf, die vom Zusammenwirken der beiden Felder herrühren.

Der Oszillator befinde sich im Nullpunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Er werde zunächst nur durch seine Ausstrahlung gebremst. Die Komponenten der erregenden Welle seien

$$\mathfrak{E}_{x_1} = A \cos \omega\left(t - \frac{z}{c}\right) = \mathfrak{H}_{y_1}; \quad \mathfrak{E}_{y_1} = A \sin \omega\left(t - \frac{z}{c}\right) = -\mathfrak{H}_{x_1}. \quad (66)$$

Nach M. Planck[1]) sind dann die Komponenten des Moments des Dipols

$$\mathfrak{p}_x = \beta A \cos(\omega t - \gamma), \quad \mathfrak{p}_y = \beta A \sin \omega(t - \gamma), \quad \mathfrak{p}_z = 0, \quad (67)$$

wobei $\beta = \frac{3c^3 \sin\gamma}{2\omega^3}$ und $tg\gamma = \frac{\sigma\nu^3}{\pi\nu_0(\nu_0^2 - \nu^2)}$. Nach den Gl. (55a), (55b) und (56) ist in der Wellenzone

$$\mathfrak{E}_{z_2} = -\frac{A\beta\omega^2}{c^2 r}\cdot\frac{z}{r}\left\{\frac{x}{r}\cos\left[\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) - \gamma\right] + \frac{y}{r}\sin\left[\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) - \gamma\right]\right\}, \quad (68\text{a})$$

$$\mathfrak{H}_{z_2} = \frac{A\beta\omega^2}{c^2 r}\left\{\frac{x}{r}\sin\left[\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) - \gamma\right] - \frac{y}{r}\cos\left[\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) - \gamma\right]\right\}. \quad (68\text{b})$$

Es ist daher nach Gl. (65)

$$\begin{aligned}\mathfrak{y}_{12} = \frac{A^2\beta\omega^2}{4\pi c^3}\Bigg\{&-\frac{z}{r}\left[\frac{x}{r}\cos\left[\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) - \gamma\right] + \frac{y}{r}\sin\left[\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) - \gamma\right]\right]\left[-\frac{x}{r}\sin\omega\left(t - \frac{z}{c}\right) + \frac{y}{r}\cos\omega\left(t - \frac{z}{c}\right)\right] \\ &+\left[\frac{x}{r}\sin\left[\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) - \gamma\right] - \frac{y}{r}\cos\left[\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) - \gamma\right]\right]\left[\frac{x}{r}\cos\omega\left(t - \frac{z}{c}\right) + \frac{y}{r}\sin\omega\left(t - \frac{z}{c}\right)\right]\Bigg\}.\end{aligned} \quad (69)$$

Nehmen wir das zeitliche Mittel, so ergibt sich

$$\mathfrak{y}_{12} = -\frac{A^2\beta\omega^2}{8\pi c^3}\sin^2\vartheta(1 - \cos\vartheta)\cdot\sin\left[\omega\frac{r}{c}(1 - \cos\vartheta) - \gamma\right], \quad (70)$$

wenn wir $z = r\cos\vartheta$ setzen. Den vom Zusammenwirken der beiden

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 114.

Felder herrührenden, in der Zeit dt emittierten Drehimpuls finden wir wieder, wie oben, durch Bildung des Integrals

$$d\mathfrak{Y}_{12} = r^2 c\, dt \int \mathfrak{y}_{12}\, d\Omega \tag{71}$$

$$= -\frac{A^2 \beta \omega^2}{8\pi c^2} r^2 dt \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} (1 - \cos\vartheta) \sin^3\vartheta \cdot \sin\left[\omega \frac{r}{c}(1 - \cos\vartheta) - \gamma\right] d\vartheta.$$

Berücksichtigen wir wieder, im Einklang mit den bereits gemachten Vernachlässigungen, nur die Glieder, die mit $1/r^2$ multipliziert sind, so ergibt sich für den vom Zusammenwirken der beiden Felder herrührenden, in der Zeiteinheit emittierten Drehimpuls

$$\mathfrak{Y}_{12} = -A^2 \beta \sin\gamma = -\frac{3 A^2 c^3}{2\omega^3} \sin^2\gamma = -\frac{2\omega^3}{3c^3} \mathfrak{p}^2 = -\frac{2}{3c^3}[\dot{\mathfrak{p}}\ddot{\mathfrak{p}}]. \tag{72}$$

Dieser Ausdruck ist von gleichem Betrage, aber entgegengesetztem Vorzeichen, wie der von dem Dipol ohne das Hinzutreten des erregenden Feldes in der Zeiteinheit emittierte Drehimpuls, wie man aus Gl. (59) erkennt. Ein von einer zirkular polarisierten, ebenen Welle erregter Dipol strahlt also im stationären Zustand keinen Drehimpuls aus und nimmt daher auch keinen solchen aus der Welle auf.

Wir wollen uns jetzt dem Beispiel Schaposchnikows schrittweise wieder nähern und zunächst annehmen, der Dipol verliere außer durch seine Ausstrahlung auch durch reibungsartige Vorgänge Energie und damit Drehimpuls an seine Umgebung, strahle aber elektromagnetische Energie frei in den Raum aus. Wir haben dann die Energiegleichung[1]) des Dipols durch ein von der Reibung herrührendes Glied zu ergänzen. Wir setzen den Reibungswiderstand proportional der Geschwindigkeit der umlaufenden Ladung gleich $\varkappa \mathfrak{p} \omega$ und schreiben die zeitliche Änderung der Energie des Dipols

$$\frac{dW}{dt} = A \sin\gamma' \cdot \mathfrak{p}\omega - \frac{2}{3c^3} \ddot{\mathfrak{p}}^2 - \varkappa \dot{\mathfrak{p}}^2$$

$$= A \sin\gamma' \cdot \mathfrak{p}\omega - \frac{2}{3c^3} \mathfrak{p}^2 \omega^4 - \varkappa \mathfrak{p}^2 \omega^2 = 0. \tag{73}$$

$\varkappa$ ist eine Konstante. (Die Bedeutung von γ' ist hier eine andere als vorher die von γ, doch ist seine Größe ohne Belang für das Resultat.) Es ist daher

$$\mathfrak{p} = \frac{3c^3 A \sin\gamma'}{2\omega^3\left(1 + \varkappa \frac{3c^3}{2\omega^2}\right)}. \tag{74}$$

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. 1. Aufl. S. 107.

An Stelle der bisher benutzten Größe β haben wir daher in Gl. (72) zu setzen

$$\beta' = \frac{3c^3 \sin\gamma'}{2\omega^3\left(1 + \varkappa \frac{3c^3}{2\omega^2}\right)}.$$

Wir erhalten daher an Stelle von Gl. (72)

$$\mathfrak{D}_{12} = -\frac{3c^3 A^2 \sin^2\gamma'}{2\omega^3\left(1 + \varkappa \frac{3c^3}{2\omega^2}\right)} = -\frac{2\omega^3}{3c^3}\mathfrak{p}^2 - \varkappa\mathfrak{p}^2\omega. \tag{75}$$

Nach Gl. (60) ist der von dem Felde des Dipols allein herrührende Drehimpuls

$$\mathfrak{D}_2 = +\frac{2\omega^3}{3c^3}\mathfrak{p}^2. \tag{76}$$

Der ganze von dem gebremsten Dipol in der Zeiteinheit ausgesandte Drehimpuls ist daher jetzt nicht Null, sondern

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_{12} + \mathfrak{D}_2 = -\varkappa\omega\mathfrak{p}^2. \tag{77}$$

Die an die Umgebung des Dipols abgegebene mechanische Arbeit ist nach Gl. (73) gleich $+\varkappa\mathfrak{p}^2\omega^2$. Damit ist die Abgabe eines Drehimpulses von der Größe $+\varkappa\mathfrak{p}^2\omega$ verbunden. Das ist aber gerade der entgegengesetzt gleiche Betrag an Drehimpuls, wie er an das elektromagnetische Feld abgegeben wird. Die Summe der von dem Dipol abgegebenen Drehimpulse ist also auch jetzt noch Null.

Wenn wir jetzt ganz zu dem von Schaposchnikow behandelten Fall des vollkommen absorbierenden Körpers zurückkehren, so sehen wir, daß zwar jeder von der primären, zirkular polarisierten Welle getroffene Dipol im Innern des Körpers Drehimpuls an den Körper abgibt. In der von ihm ausgesandten Strahlung aber steckt ein gerade entgegengesetzter Betrag an elektromagnetischem Drehimpuls. Und da dieser, der Voraussetzung vollkommener Absorption gemäß, auch auf den Körper übergehen muß, so ist die Summe der auf den Körper übertragenen Drehimpulse gleich Null. Ist jedoch die Absorption keine vollkommene, so geht ein Teil des elektromagnetischen Drehimpulses dem Körper verloren und es bleibt mechanischer Drehimpuls im Überschuß. In diesem Falle tritt also Rotation ein.

A. Sadowsky (17) hat zuerst den Beweis geführt, daß ein doppeltbrechender Kristall, in den eine linear polarisierte, ebene Welle eintritt, einen Drehimpuls erleiden müsse. Der Beweis ist später von M. Abraham (18) und von P. Epstein (19) in etwas anderer Form

wiederholt und genau diskutiert worden. Auf einem senkrecht zu seiner optischen Achse geschliffenen, einachsigen Kristall falle in Richtung der optischen Achse (z-Richtung) eine ebene, linear polarisierte Welle. Legen wir die x- und die y-Achse in die Richtung der beiden elektrischen Symmetrieachsen (Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2), so seien die Komponenten einer im Außenraum, vor dem Eintritt in den Kristall linear polarisierten ebenen Welle im Innern des Kristalls

$$\mathfrak{E}_x^i = A \cos\alpha \cos\omega\left(t - \frac{z}{c}\sqrt{\varepsilon_1}\right), \quad \mathfrak{E}_y^i = A \sin\alpha \cos\omega\left(t - \frac{z}{c}\sqrt{\varepsilon_2}\right). \tag{78}$$

Hierbei sei z von der Oberfläche des Kristalls an gerechnet. α ist der Winkel zwischen dem elektrischen Vektor der einfallenden Welle an der Oberfläche und der x-Achse. Die elektrische Erregung im Innern des Kristalls ist gegeben durch die Gleichungen

$$\mathfrak{D}_x^i = \varepsilon_1 \mathfrak{E}_x^i, \quad \mathfrak{D}_y^i = \varepsilon_2 \mathfrak{E}_y^i, \quad \mathfrak{D}_z^i = 0. \tag{79}$$

Wir betrachten im Innern des Kristalls ein Volumelement $dx\,dy\,dz$ welches wir uns von dem übrigen Kristall abgetrennt denken, sodaß es nicht mehr unmittelbar an andere Teile des Kristalls grenzt, sondern von einer dünnen Vakuumschicht umgeben und für sich frei beweglich ist. In dieser Vakuumschicht konstruieren wir eine das Volumelement umschließende Fläche. Die auf die Einheit dieser Fläche wirkende elektrische Kraft ist

$$\mathfrak{T}_e = \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{E}_n - \frac{n}{2} \mathfrak{E}^2, \tag{80}$$

wobei n die Richtung der äußeren Normalen auf die Fläche bedeutet. Aus den für die Oberfläche des Volumelements maßgebenden Grenzbedingungen folgt für die zur x-Achse senkrechten Seitenflächen

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{D}_x^i = \varepsilon_1 \mathfrak{E}_x^i, \quad \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}_y^i \tag{81a}$$

und für die zur y-Achse senkrechten Seitenflächen

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_x^i, \quad \mathfrak{E}_y = \mathfrak{D}_y^i = \varepsilon_2 \mathfrak{E}_y^i. \tag{81b}$$

An den Seitenflächen entstehen daher Schubspannungen und in ihrem Gefolge Kräftepaare, und zwar bezüglich der zur x-Achse senkrechten Seitenflächen von der Größe

$$\varepsilon_1 \mathfrak{E}_x^i \mathfrak{E}_y^i \, dx\,dy\,dz \tag{82a}$$

und ebenso bezüglich der zur y-Achse senkrechten Seitenflächen

$$-\varepsilon_2 \mathfrak{E}_x^i \mathfrak{E}_y^i \, dx\,dy\,dz. \tag{82b}$$

Auf das ganze Plättchen wirkt also ein Drehmoment

$$d\mathfrak{N} = d\mathfrak{N}_z = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \mathfrak{E}_x^i \mathfrak{E}_y^i \, dx\,dy\,dz. \tag{83}$$

Die magnetischen Flächenkräfte tragen in einem magnetisch isotropen Kristall nichts zum Drehmoment bei, wie man aus Gl. (83) ohne weiteres durch Analogie schließen kann.

Bemerkenswert ist, daß diese Kräfte nur an der Begrenzung des isoliert gedachten Volumelements auftreten. Es ist also, wie M. Abraham bemerkt, notwendig, daß die Welle die Grenzflächen des Kristalls bestreicht, damit ein Drehmoment auftritt. Setzen wir die Feldkomponenten aus Gl. (78) in Gl. (83) ein, integrieren über die ganze Kristallplatte, deren Querschnitt Q und deren Dicke d sei und bilden den zeitlichen Mittelwert, so erhalten wir, unter Berücksichtigung der Maxwellschen Beziehung $n = \sqrt{\varepsilon}$, das auf den ganzen Kristall wirkende Drehmoment

$$\mathfrak{R} = \frac{A^2 \lambda}{4\pi} \cdot (n_1 + n_2) \cdot \sin\alpha \cos\alpha \sin 2\pi (n_1 - n_2) \frac{d}{\lambda} \cdot Q. \qquad (84)$$

Das Drehmoment ist also eine periodische Funktion der Plattendicke. Es ist um so größer, je kleiner die Exzentrizität der Schwingungsellipse der aus dem Kristall austretenden Welle ist und hat sein Maximum, wenn die austretende Welle zirkular polarisiert ist. Da weder die einfallende noch die austretende Welle Drehimpuls mit sich führt, so muß die Kompensation für diesen an der Kristallplatte auftretenden Drehimpuls analog zu dem oben betrachteten Fall in dem Zusammenwirken der einfallenden Welle mit der von der Kristallplatte ausgesandten Beugungswelle zu suchen sein. Den Beweis dafür, daß dies in der Tat der Fall ist, hat P. Epstein (19) geführt.

Bezüglich der Größenordnung der Drehimpulse, welche nach den vorstehenden Ausführungen an Körpern unter gewissen Umständen auftreten sollten, ist zu sagen, daß sie sich ihrer Kleinheit wegen durchweg der Beobachtung entziehen. Als einzigen experimentellen Beweis für das Vorhandensein dieser Drehimpulse der Strahlung kann man daher die im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung bezeichnen, die das oben besprochene Auswahlprinzip und die Polarisationsregel von A. Rubinowicz aufweist.

II. Experimenteller Teil.

§ 7. Die Normalkomponente des Strahlungsdrucks.

Neuere Messungen des Strahlungsdrucks, die an Genauigkeit erheblich über diejenigen von P. Lebedew (2) und besonders von F. Nichols und G. Hull (2) hinausgingen, sind nicht zu verzeichnen. Die große experimentelle Schwierigkeit solcher Versuche besteht be-

kanntlich darin, daß wegen der unvermeidlichen Gasreste gleichzeitig mit dem Strahlungsdruck Radiometereffekte auftreten, deren Wirkung mangels einer einwandfreien Theorie des Radiometers rechnerisch nicht zu eliminieren ist. Man muß daher trachten, den Radiometereffekt möglichst zum Verschwinden zu bringen. Dafür bieten sich zwei verschiedene Wege. Entweder macht man Gebrauch von der Tatsache, daß bei einem Gasdruck von 10—20 mm der Radiometereffekt erfahrungsgemäß ein Minimum hat. Dieses Verfahren ist bei der Mehrzahl der nachstehend besprochenen Arbeiten eingeschlagen worden. Oder man versucht, durch ein möglichst hohes Vakuum den Radiometereffekt zu beseitigen. Wirklich einwandfreie Messungen wird man nur auf dem letzteren Wege erzielen können. Die ständige Verbesserung der Vakuumtechnik berechtigt zur Hoffnung auf Fortschritte in dieser Richtung. Man wird ferner mit Vorteil von der Beobachtung von W. Westphal[1]) Gebrauch machen können, daß das Maximum des Radiometereffekts, das bei Radiometern von der Größenordnung von 1 qcm bei etwa 0,02 mm Druck liegt, sich mit abnehmenden Dimensionen des Radiométers erheblich nach höherem Druck verschiebt. Man dürfte daher bei Anwendung möglichst kleiner Flächen den Strahlungsdruck bereits bei technisch erreichbarer Verdünnung isolieren können.

G. F. Hull (20) hat die früher von ihm und Nichols verwendete Versuchsanordnung dadurch verbessert, daß er statt einseitig versilberter Deckgläschen eine zwischen zwei dünne Deckgläschen eingeschlossene Silberschicht verwendete. Auch verwendete er Apparate, bei denen ein solches Plättchen noch auf jeder Seite mit einem weiteren Deckgläschen bedeckt war, doch so, daß eine dünne Luftschicht dazwischen übrig blieb (Fig. 4). Dieses Verfahren hat den Vorteil,

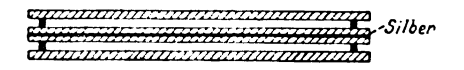


Fig. 4.

daß dadurch die Temperaturdifferenzen zwischen der Vorder- und Rückseite des Plättchens und damit der Radiometereffekt sehr verringert wird. Etwaige Einflüsse der Konvektion des Gases werden durch möglichst genaue Vertikalstellung des Plättchens beseitigt. Hull mißt ferner den Strahlungsdruck auf ein einfaches, unversilbertes Glasplättchen. Im Anschluß an diese letztere Messung hat T. H. Have-

1) W. Westphal, Zeitschr. f. Phys. 4, 221, 1921.

lock (21) darauf hingewiesen, daß der Strahlungsdruck auf eine dünne, planparallele Glasplatte, wegen des mit der Dicke periodisch wechselnden Betrages der reflektierten Energie, eine periodische Funktion der Plattendicke sein müsse. Eine neue, absolute Messung des Strahlungsdrucks hat Hull nicht ausgeführt. Er stellt nur das weitgehend einwandfreie Arbeiten der Apparatur dadurch fest, daß die an der versilberten Platte und der reinen Glasplatte gemessenen Ausschläge recht genau in demjenigen Verhältnis stehen, welches sich nach ihrem Reflexionsvermögen bei reinem Strahlungsdruck theoretisch ergibt. Von der versilberten Glasplatte wird der Bruchteil $r = 0{,}85$, von der reinen Glasplatte der Bruchteil $\varrho = 0{,}082$ der auffallenden Strahlung reflektiert. Der Strahlungsdruck auf die erste Platte muß daher sein $p_1 = u\ (1 + r)$. Bei der reinen Glasplatte ist die Energiedichte auf der Vorderseite $u\ (1 + \varrho)$, auf der Rückseite $u\ (1 - \varrho)$. Es wirkt daher auf sie der Strahlungsdruck $p_2 = 2\varrho$ und es muß sein $p_1 : p_2 = (1 + r) : 2\varrho = 11{,}3$, während das beobachtete Verhältnis der Ausschläge $22{,}8 : 2{,}1 = 10{,}9$ ist.

M. N. Saha und S. Chakravarti (22) benutzen die gleiche Anordnung (Fig. 4) wie Hull und erhalten bei vorläufigen Versuchen die richtige Größenordnung des Effekts.

Während die meisten Beobachter die bestrahlten Plättchen am Arme einer empfindlichen Torsionswage befestigen, hat G. West (23) dünne Metallfolien an feinen Fäden vertikal aufgehängt und ihre Bewegung unter der Wirkung des Lichtes mit dem Mikroskop beobachtet. Er findet Übereinstimmung mit der Theorie innerhalb 10 Proz.

Zur Messung der auffallenden Energie bedient man sich meistens eines geschwärzten Kupferkörpers, dessen Erwärmung unter der Wirkung der Strahlung beobachtet wird. Die Genauigkeit dieser Messung ist, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln verwendet werden, wegen der verschiedenen Fehlerquellen, die in der Bestimmung des Absorptionsvermögens des Körpers und der Wärmeverluste liegen, keine allzu große.

§ 8. Die tangentielle Komponente des Strahlungsdrucks.

Fällt Strahlung auf eine absorbierende Fläche, so tritt außer der Normalkomponente des Strahlungsdrucks auch eine Tangentialkomponente auf (2), welche ihr Maximum bei einem Einfallswinkel von 45° hat. Diesen tangentiellen Druck hat J. H. Poynting (24) gemeinsam mit G. Barlow untersucht. An den Enden des Wagebalkens einer

empfindlichen Torsionswage (Fig. 5) sind zwei Deckgläschen befestigt, deren Flächen normal zum Balken stehen. Das eine Deckgläschen ist berußt, das andere versilbert. Ist das System gut symmetrisch, so kann es nur von einer Tangentialkomponente des Strahlungsdrucks aus seiner Ruhelage gedreht werden. Poynting und Barlow beobachteten in der Tat eine Drehung von der richtigen Größenordnung mit einem Maximum bei einem Einfallswinkel von 45°, während, wie zu erwarten, bei der versilberten Platte ein merklicher Effekt nicht auftrat.

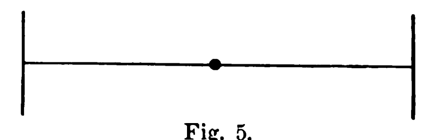


Fig. 5.

Dasselbe Resultat hatte ein Versuch, bei dem ein einseitig berußtes Deckgläschen von der Glasseite her bestrahlt wurde, ein Beweis, daß es sich nicht gut um einen „tangentiellen" Radiometereffekt handeln kann. Das Auftreten eines solchen scheint im letzteren Falle ausgeschlossen, während man einen solchen nach Ansicht des Referenten an einer rauhen Rußfläche, entgegen einer kürzlich von H. Sirk[1]) geäußerten Ansicht, bei höheren Gasdrucken sehr wohl erwarten kann. Die Existenz einer Tangentialkomponente des Strahlungsdrucks kann demnach als experimentell erwiesen angesehen werden.

§ 9. Der Strahlungsdruck bei der Brechung und Reflexion an durchsichtigen Medien.

Weitere experimentelle Untersuchungen von J. H. Poynting und G. Barlow (25) beschäftigen sich mit dem Nachweis, daß auch bei der Totalreflexion im Glase ein Strahlungsdruck auftritt. Sie benutzten dazu einen leicht drehbar an einem Faden aufgehängten, parallelepipedischen Glaskörper, in den Strahlung in der aus Fig. 6 ersichtlichen

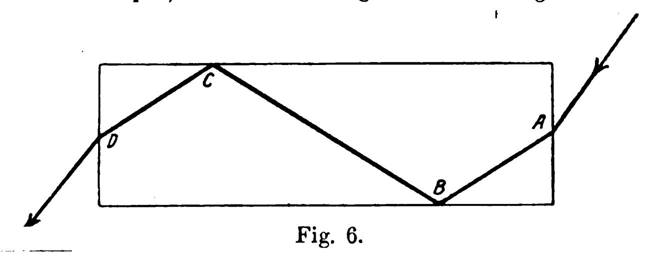


Fig. 6.

1) H. Sirk, Zeitschr. f. Phys. 4, 211, 1921.

Weise eintritt. Durch die Kräfte, welche an der Eintritts- und der Austrittsstelle der Strahlung auftreten, wird kein Drehmoment erzeugt, da diese Kräfte senkrecht auf der Oberfläche stehen (s. § 2). Dagegen ergeben die bei der Totalreflexion in B und C auftretenden Kräfte ein Drehungsmoment im Sinne des Uhrzeigers. Der Versuch ergab das erwartete Resultat. Eine Täuschung durch Radiometereffekte ist in diesem Falle offenbar ausgeschlossen; solche könnten nur in der Umgebung von B und C wirksam auftreten, müßten aber, da C höchstens kälter, aber sicher nicht wärmer als B ist, gerade im entgegengesetzten Sinne wirken.

J. H. Poynting und G. Barlow (25), (26) wiesen ferner das Drehmoment nach, das gemäß § 2 bei schrägem Durchgang von Strahlung durch eine planparallele Platte auftreten muß. Die Anordnung des Versuchs ist aus Fig. 7 ersichtlich. An Stelle einer massiven

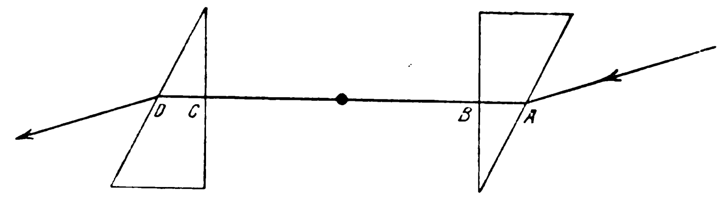


Fig. 7.

Platte benutzten sie zwei geeignet angeordnete, starr miteinander verbundene und drehbar aufgehängte Prismen, die ersichtlich die gleiche Wirkung haben wie eine Platte. Die Strahlungsdrucke an den Stellen B und C bleiben ohne Wirkung. Es bleiben also nur die Drucke bei A und D übrig. Die Versuche ergaben das erwartete Drehmoment im Sinne des Uhrzeigers. Auch hier würde ein etwaiger Radiometereffekt gerade das entgegengesetzte Vorzeichen haben müssen.

Diesen Versuch hat G. Barlow (27) in sehr verbesserter Form wiederholt. Er benutzte als planparallele Platte einen sehr gut geschliffenen Glaswürfel, in den annähernd parallele Strahlung einfällt (Fig. 8). Zur Eliminierung des Radiometereffekts, der auch hier dem Strahlungsdruck entgegenwirkt, geht Barlow auf folgende Weise vor. Er mißt die Drehung des an einem Quarzfaden aufgehängten Würfels unter der Wirkung der Strahlung bei verschiedenen Gasdrucken p zwischen 1 und 760 mm im Wasserstoff. Die beobachteten Ausschläge lassen sich sehr genau durch die Gleichung

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{\text{const}}{p}$$

darstellen. Es erscheint die Annahme berechtigt, daß die Konstante α_0 den Ausschlag bezeichnet, der bei Fortfall aller Gaswirkung, also bei reinem Strahlungsdruck, erfolgen würde, da der Radiometereffekt bei sehr hohem Gasdruck wohl zweifellos verschwindet. Bei der Berechnung des theoretisch zu erwartenden Drehmoments ist eine Korrektion wegen der Reflexionen an den Würfelflächen anzubringen, die in diesem Falle etwa 10 Proz. beträgt. Die gemessenen Ablenkungen sind um etwa 4 Proz. größer als die berechneten.

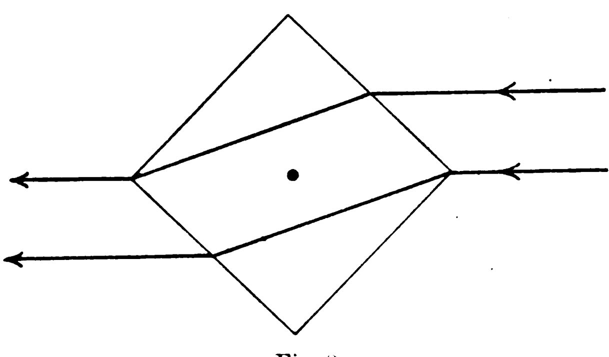


Fig. 8.

Mit der gleichen Apparatur macht G. Barlow (28) folgenden hübschen Versuch. Fällt Strahlung auf eine planparallele, brechende Platte unter dem sehr kleinen Einfallswinkel ϑ, so wirkt auf die Platte nach Gl. (9) ein Drehmoment von der Größe

$$\mathfrak{N} = u \cdot d\left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot \vartheta.$$

Dieses ist so gerichtet, daß es den Einfallswinkel zu vergrößern strebt und es verkleinert daher die Direktionskraft D des Systems im Verhältnis $\left(1 - \frac{u \cdot d \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)}{D}\right) : 1$. Die Schwingungsdauer des Systems wird daher im Verhältnis $1 : \sqrt{1 - \frac{u \cdot d \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)}{D}}$ vergrößert. Die Schwingungsdauer ohne Bestrahlung betrug etwa 108 Sekunden. Sie wurde bei Bestrahlung um 1,50 Proz. vergrößert, während theoretisch eine Vergrößerung um 1,46 Proz. zu erwarten war.

§ 10. Der Rückstoß der Strahlung.

J. H. Poynting und G. Barlow (29) haben auch den Rückstoß untersucht, den Strahlung auf den sie aussendenden Körper ausübt (s. § 1 u. § 2). Sie stellten vier Plättchen her, die aus zwei aufeinandergelegten Deckgläschen bestanden, zwischen denen sich eine im Sichtbaren gut schwarze, dünne Asphaltschicht befand. Von diesen Plättchen blieb eine (Platte 1) unverändert, Platte 2 wurde vorderseitig, Platte 3 beiderseitig und Platte 4 rückseitig versilbert. Diese Platten wurden in einem leichten Glimmerrahmen befestigt, der an einem Quarzfaden aufgehängt war, und nacheinander einer intensiven Lichtstrahlung ausgesetzt. Nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, setzt sich die auf ein solches Plättchen wirkende Kraft zusammen aus dem Druck der auffallenden und reflektierten Strahlung einerseits und dem Druck der emittierten Strahlung andererseits. Es bezeichne r und a das Reflexions- und Emissionsvermögen der unversilberten, also annähernd schwarzen Plattenseiten, ϱ und α diejenigen der versilberten Plattenseiten. In Anbetracht der geringen Dicke der Platten ist die Annahme zulässig, daß die Vorder- und Rückseite der Platten die gleiche Temperatur haben, also die absorbierte Energie im Verhältnis ihrer Emissionsvermögen wieder ausstrahlen, und zwar wird für die Ausstrahlung das Kosinusgesetz (s. § 2) angenommen. Dann hebt sich bei den beiderseits gleichbeschaffenen Platten 1 und 3 die Wirkung des Rückstoßes vorn und hinten auf, aber nicht bei den Platten 2 und 4. Die Berechnung ergibt für die vier Platten folgende Werte des gesamten Strahlungsdrucks:

$$p_1 = u(1+r), \quad p_2 = u\left\{1 + r + \frac{2}{3}(1-r)\frac{a-\alpha}{a+\alpha}\right\},$$

$$p_3 = u(1+\varrho), \quad p_4 = u\left\{1 + \varrho - \frac{2}{3}(1+\varrho)\frac{a-\alpha}{a+\alpha}\right\}.$$

Mangels Kenntnis der Emissionsvermögen für die langwellige, emittierte Strahlung setzen Poynting und Barlow $a = 1 - r$, $\alpha = 1 - \varrho$, was natürlich keinesfalls streng gültig sein kann. Mit den Zahlen $r = 0{,}05$ und $\varrho = 0{,}95$ ergeben sich theoretisch die Verhältnisse $p_1 : p_2 : p_3 : p_4 = 1 : 1{,}54 : 1{,}86 : 1{,}83$, während das Verhältnis der beobachteten Ausschläge $1 : 1{,}39 : 1{,}78 : 1{,}74$ beträgt. Es stimmen also Beobachtung und Berechnung so gut überein, wie man es mit Rücksicht auf die gemachten Annahmen, aber auch mit Rücksicht auf die zweifellos nicht ganz eliminierten Radiometerwirkungen, erwarten kann. Die Temperatur der Platte 1 wird aus der Strahlungsenergie ($33 \cdot 10^{-6}$ erg/sec) nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz zu 90^0, die der Platte 2 zu 55^0 be-

rechnet, die der anderen Platten entsprechend niedriger. Die Temperaturdifferenz der beiden Oberflächen der Platte 1 wird auf weniger als 0,1° geschätzt.

§ 11. Die Photophorese.

Während die bisher beschriebenen Versuche sich auf makroskopische Körper bezogen, hat F. Ehrenhaft (30), (31) den Versuch unternommen, die von Lichtstrahlen auf Teilchen von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts ausgeübte Kraft nachzuweisen und zu messen. Er verwendet hierzu kugelförmige oder wenigstens nahezu kugelförmige Teilchen von der Größenordnung zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $3 \cdot 10^{-6}$ cm, z. B. aus Gold, Silber, Quecksilber, die durch galvanische Zerstäubung in reinem Stickstoff hergestellt werden, ferner Terpentinrußteilchen, Kampferqualm u. dgl. Diese Teilchen werden bei Gasdrucken, die zwischen 16 und 760 mm schwanken, in einer Kammer unter dem Mikroskop beobachtet. Mittels einer Bogenlampe und eines an der Seitenwand der Kammer angebrachten Mikroskopobjektivs kann in der Kammer ein außerordentlich intensiver Lichtkegel erzeugt werden, dessen Brennpunkt in der Mitte der Kammer liegt. Die mittlere Energiedichte der Strahlung im Brennpunkt wird zu $2{,}29 \cdot 10^{-2}$ erg/cm³ bestimmt. Die Teilchen sind also einer Strahlung von bedeutender Intensität ausgesetzt.

In der Tat beobachtet Ehrenhaft Bewegungen der Teilchen unter der Wirkung des Lichtes. Er bezeichnet diesen Vorgang als Photophorese. Die Bewegungen finden nun aber nicht immer in der Richtung des einfallenden Lichtes statt, sondern bei Teilchen aus gewissen Stoffen, wie Schwefel und Selen, in entgegengesetzter Richtung (negative Photophorese). Ehrenhaft hat die Ansicht geäußert, daß hier eine neue, bislang unbekannte Kraftwirkung des Lichtes vorläge. Die Möglichkeit, daß es sich um Radiometerwirkungen an den Teilchen handeln könne, glaubte er aus dem Grunde verneinen zu sollen, weil die Abhängigkeit des Effektes vom Gasdruck in dem von ihm untersuchten Druckbereich zum mindesten sehr unerheblich ist. Nun ist es aber, wie P. Epstein (32) noch einmal besonders nachgewiesen hat, ausgeschlossen, daß ein Massenteilchen unter der Wirkung der Strahlung eine der Richtung des Energiestroms entgegengesetzte Bewegungsgröße erhält, es sei denn, daß als Kompensation Bewegungsgröße von entgegengesetztem Vorzeichen in dem umgebenden Medium auftritt. Es bleibt also nichts übrig, als die beobachtete Wirkung durch das Hinzutreten des umgebenden Mediums, also des Gases, zu erklären. Die negative Photophorese kann nur eine Radiometerwirkung sein.

Ähnliche negative Radiometerwirkungen sind auch an größeren Körpern bekannt und von W. Gerlach und W. Westphal[1]) eingehend untersucht worden. Ihr Auftreten ist, im Gegensatz zu einer früher von dem Referenten aufgestellten Theorie, wohl ganz wesentlich an die Bedingung gebunden, daß sich aus optischen Gründen die Rückseite des Radiometers stärker erwärmt als die Vorderseite. Theoretisch ist die Frage der auf kleine Kugeln wirkenden Radiometerkräfte von A. Rubinowicz[2]) und von G. Laski und F. Zerner[3]) behandelt worden. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß sowohl das Auftreten eines negativen Radiometereffekts wie auch eine sehr geringe Druckabhängigkeit der Radiometerwirkung bei Teilchen von bestimmten optischen Eigenschaften wohl zu erwarten ist. Weitere Gründe, die zur Erklärung der geringen Druckabhängigkeit dienen können, hat W. Westphal[4]) angeführt. Es schien notwendig, diese Frage so eingehend zu besprechen, um überzeugend darzutun, daß die negative Photophorese mit dem Strahlungsdruck nichts zu tun hat.

Die Tatsache, daß an den lichtnegativen Teilchen zweifellos Radiometerwirkungen auftreten, erweckt natürlich Bedenken über die Natur der auf die lichtpositiven Teilchen wirkenden Kräfte. Doch darf man wohl mit Recht annehmen, daß bei diesen Substanzen, soweit sie metallischer Natur sind, wegen ihres hohen Reflexionsvermögens und ihrer guten Wärmeleitfähigkeit nur sehr geringe Temperaturdifferenzen zwischen Vorder- und Rückseite auftreten, sodaß wohl in der Tat der größte Teil der beobachteten Wirkung in diesem Falle auf Rechnung des Strahlungsdruckes zu setzen ist.

Unter Zugrundelegung der Theorie von Debye (§ 3) ergibt sich, daß bei den von Ehrenhaft benutzten Wellenlängen das Maximum des Verhältnisses $\mathfrak{K}/w$ im Betrage von 3,3 bei einem Silberteilchen vom Radius $9{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm auftreten müßte. Ehrenhaft gibt die Messungen an zehn Silberteilchen wieder, deren Radien etwa im Verhältnis 1 : 2 wachsen. Ist b die Beweglichkeit des Teilchens, die aus seiner Fallgeschwindigkeit im Schwerefeld bestimmt wird, v seine Geschwindigkeit unter der Wirkung des Lichtes, so ist $v = \mathfrak{K} b$ und daher (s. § 3) $\mathfrak{K}/w = v/\pi a^2 u b$. Es zeigt sich nun in der Tat ein ausgesprochenes Maximum der Geschwindigkeit im Lichte und des nach obiger Formel berechneten Verhältnisses $\mathfrak{K}/w$ bei einem Teilchen, dessen Radius sich

1) W. Gerlach u. W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919.
2) A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. (4) **62**, 691, 716, 1920.
3) G. Laski u. F. Zerner, Zeitschr. f. Phys. **3**, 224, 1920.
4) W. Westphal, Zeitschr. f. Phys. **1**, 256, 1920.

nach der Formel von Stokes-Cunningham mit $f=0$ zu $9{,}9 \cdot 10^{-6}$ ergibt, also gerade in der richtigen Größe. Die Schätzung aus der Farbe des abgebeugten Lichtes ergibt $a = 9 \cdot 10^{-6}$, während sich nach Stokes-Cunningham mit $f=1$ und aus der Brownschen Bewegung wesentlich abweichende Werte ergeben. Für $\mathfrak{K}/w$ im Maximum berechnet Ehrenhaft genau den theoretischen Wert 3,3. Bezüglich der genauen Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung dürfte eine gewisse Reserve vorerst geboten sein, denn bekanntlich ist der Streit um die Größenbestimmung derartiger Teilchen noch nicht beendet, und es bleibt ferner noch die Möglichkeit offen, daß ein, wenn auch vielleicht geringer Bruchteil der beobachteten Wirkung auf Radiometereffekte zurückzuführen ist. Jedenfalls aber läßt das Auftreten eines so ausgesprochenen Maximums der vom Lichte hervorgerufenen Geschwindigkeit kaum eine andere Deutung zu, als daß es sich dabei wirklich um ein durch optische Resonanz hervorgerufenes Maximum der Strahlungskraft handelt. Als absolutes Bolometer wird man bis zur völligen Klärung dieser Fragen ein solches Teilchen nicht wohl benutzen können, wohl aber kann man es, wie dies Ehrenhaft getan hat, zur Messung der räumlichen Energieverteilung in einem Strahlungsfelde verwenden. Die bei diesen Versuchen auf die Teilchen wirkenden Kräfte sind außerordentlich klein, nämlich von der Größenordnung von 10^{-10} bis 10^{-11} dyn.

Mit solchen kleinen Teilchen läßt sich natürlich eine große Reihe schöner Versuche anstellen. Erwähnt sei noch die Beobachtung von F. Ehrenhaft und K. Konstantinowsky (33), daß die Teilchen, wenn sie die Kammer unter der Einwirkung der Schwere durchfallen, beim Eintritt in den Strahlungskegel gehemmt, beim Austritt beschleunigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es sich bei der Photophorese um ein Erscheinungsgebiet von großem theoretischen und experimentellen Interesse handelt. Eine restlose Aufklärung der noch bestehenden Unklarheiten erscheint daher besonders erwünscht.

§ 12. Die Druckkräfte der Strahlung auf Gasmoleküle.

Druckkräfte der Strahlung auf Gasmoleküle können natürlich nur dann auftreten, wenn die Strahlung in dem Gase ganz oder teilweise absorbiert (oder von ihm reflektiert) wird. Das Gas muß dann in der Richtung der Strahlung in Bewegung gesetzt werden. P. Lebedew (34) gelang es, diesen Effekt durch äußerst schwierige und sorgfältig durchgeführte Versuche nachzuweisen. Seine Versuchsanordnung ist in Fig. 9

dargestellt. Die Strahlung fällt in der Richtung des Pfeils $L_1 L_2$ durch ein Flußspatfenster F in die Gaskammer G ein und tritt an der anderen Seite durch ein gleiches Fenster wieder aus. Mit der Kammer G steht eine andere Kammer in der aus der Figur ersichtlichen Weise in Verbindung. Dieser enthält den fast lumenfüllenden Stempel B, welcher an dem Balken einer Torsionswage hängt. Fällt Strahlung in die Kammer G, so wird das in ihr befindliche absorbierende Gas in der Richtung $L_1 L_2$ in Bewegung gesetzt, und es entsteht

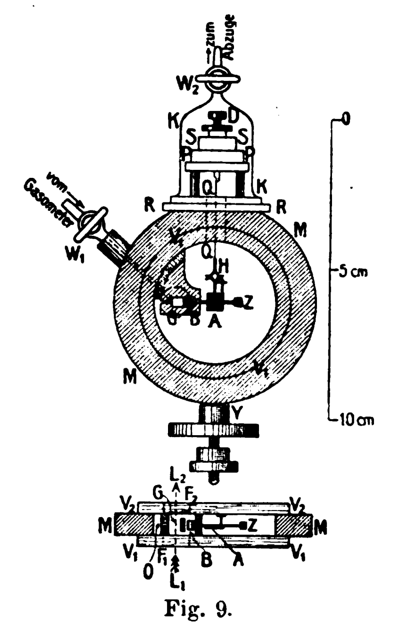


Fig. 9.

eine Druckdifferenz zwischen den beiden Endflächen des Stempels, welche eine Drehung der Torsionswage zur Folge hat, aus der sich die Druckdifferenz berechnen läßt. Alle Fehlerquellen wurden mit größter Sorgfalt aufgedeckt und beseitigt. Besonders wichtig erwies sich eine genaue Vertikalstellung des Apparats, da auch bei nur wenig geneigter Stellung der Gaskammer Strömungen des erwärmten Gases eintreten, die erhebliche Fehler zur Folge haben. Zur Messung der in der Gaskammer absorbierten Energie traf die Strahlung vor und nach dem Passieren der Kammer auf Thermoelemente.

Die Messungen wurden angestellt mit Methan, Propan, Butan, Äthylen, Azetylen und Kohlensäure. Zur Erzielung einwandfreier Messungen erwies es sich dabei als notwendig, den Gasen Wasserstoff,

meist 50 Proz., beizumischen. Hierdurch wurde, infolge der guten Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs, das Auftreten schädlicher Temperaturdifferenzen vermieden. Zur Bestrahlung diente ein Nernststift, zur Messung der Strahlungsenergie ein Kupferkalorimeter besonderer Konstruktion.

Ist α der in der Gaskammer absorbierte Bruchteil der einfallenden Strahlung, K die in der Zeiteinheit auf die Querschnittseinheit des Gases fallende Energie, so ist der auf 1 qcm des Gases wirkende Druck $p = \frac{\alpha K}{c}$. Die gemessenen Werte liegen fast alle höher als die nach dieser Formel berechneten Werte, im Durchschnitt etwa 20 Proz. Es scheint nicht unmöglich, daß diese systematische Abweichung dem von Lebedew nicht in Betracht gezogenen Umstande zuzuschreiben ist, daß das absorbierende Gas auch einen Teil der Strahlung reflektiert, was zu einer Erhöhung des Strahlungsdrucks führen muß. Um Theorie und Experiment in Übereinstimmung zu bringen, müßte man annehmen, daß etwa 20 Proz. der aus dem Verhältnis α der einfallenden und der austretenden Strahlungsenergie berechneten Absorption nicht auf wahre Absorption, sondern auf Reflexion zurückzuführen ist. Die gemessenen Absorptionskoeffizienten sind von der Größenordnung von 1 Proz. und eine Reflexion von 0,2 Proz. scheint wohl möglich. Die nicht systematischen Fehler betragen im Durchschnitt nur etwa 10 Proz., sind also ziemlich klein, wenn man berücksichtigt, daß es sich um Druckdifferenzen von der Größenordnung von 10^{-6} dyn/cm^2 und Ausschläge des Lichtzeigers der Torsionswage von 0,5—2 mm handelt.

III. Der Einfluß des Strahlungsdrucks auf kosmische Erscheinungen.

Daß Druckkräfte der Strahlung auch einen Einfluß auf kosmische Erscheinungen haben müßten, ist seit Kepler von zahlreichen Autoren betont worden. Über eine Reihe von einschlägigen Arbeiten hat schon F. Hasenöhrl (1) berichtet.

§ 13. Die Bewegung einer Kugel um die Sonne unter der Wirkung der Gravitation und des Strahlungsdruckes.

F. Hasenöhrl (1) erwähnt bereits, daß J. H. Poynting (35) auf den Einfluß des Strahlungsdrucks auf die Bewegung der Himmelskörper hingewiesen hat, und Poynting selbst (36) hat in diesem Jahrbuch darüber berichtet. Dieser Einfluß muß bei hinreichend

kleinen Körpern, z. B. den Bestandteilen eines Kometen, unter Umständen zu beobachtbaren Abweichungen von den Keplerschen Gesetzen führen. Da die Berechnungen von Poynting aus den in § 1d genannten Gründen nicht mehr in allen Punkten als richtig gelten können, so sei hier eine Neuberechnung der Bahn eines Himmelskörpers um die Sonne unter der Wirkung von Gravitation und Strahlungsdruck auf relativistischer Grundlage durchgeführt. Der Körper sei eine vollkommen reflektierende Kugel. Eine ganz oder vollkommen absorbierende und (im mitbewegten System) nach allen Richtungen gleichmäßig ausstrahlende Kugel würde das gleiche Resultat ergeben. Ihr Abstand von der Sonne sei r und Q die gesamte von der Sonne in der Zeiteinheit ausgestrahlte Energie. Wir haben dann in Gl. (44) zu setzen $K=\frac{Q}{4\pi r^2}$, sodaß für $v \ll c$

$$\mathfrak{K}_r=\frac{Qa^2}{4cr^2}\left(1-2\frac{\dot r}{c}\right), \tag{85a}$$

$$\mathfrak{K}_\vartheta=-\frac{Qa^2}{4c^2 r}\dot\vartheta. \tag{85b}$$

Das kinetische Potential[1]) der Kugel ist

$$H=\frac{1}{2}m(\dot r^2+r^2\dot\vartheta^2)+\gamma\frac{M\cdot m}{r},$$

wenn γ die allgemeine Gravitationskonstante, M die Sonnenmasse und m die Masse der Kugel bedeutet. Hieraus folgen die Bewegungsgleichungen

$$\mathfrak{K}_r-\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \dot r}\right)+\frac{\partial H}{\partial r}=\frac{Qa^2}{4cr^2}\left(1-2\frac{\dot r}{c}\right)-m\ddot r \tag{86a}$$
$$+mr\dot\vartheta^2-\gamma\frac{M\cdot m}{r^2}=0,$$

$$r\mathfrak{K}_\vartheta-\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial\dot\vartheta}\right)+\frac{\partial H}{\partial\vartheta}=-\frac{Qa^2}{4c^2}\dot\vartheta-\frac{d}{dt}(mr^2\dot\vartheta)=0. \tag{86b}$$

Setzen wir

$$\gamma M-\frac{Qa^2}{4mc}=\alpha,\qquad \frac{Qa^2}{4mc^2}=\beta,$$

so folgt aus den Gl. (86)

$$\ddot r-r\dot\vartheta^2+\frac{\alpha}{r^2}+2\beta\frac{\dot r}{r^2}=0. \tag{87a}$$

$$\frac{d}{dt}(r^2\dot\vartheta)=-\beta\dot\vartheta \text{ oder } r^2\dot\vartheta=\beta(C-\vartheta). \tag{87b}$$

1) M. Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, S. 99.

Die Gl. (87b) tritt an die Stelle des gewöhnlichen Flächensatzes. Statt der Flächenkonstanten erscheint eine mit wachsendem Winkel ϑ ständig abnehmende Größe $\beta(C-\vartheta)$. Der Himmelskörper beschreibt also eine sich immer mehr verengernde Bahn um die Sonne, deren Radius für $\vartheta = C$ gleich Null wird. Er muß also schließlich in die Sonne stürzen. Führen wir als neue Veränderliche $\sigma = 1/r$ ein und eliminieren die Zeit aus den Gl. (87), so erhalten wir folgende Differentialgleichung für die Bahn des Körpers

$$\frac{d^2\sigma}{d\vartheta^2} + \frac{1}{C-\vartheta}\frac{d\sigma}{d\vartheta} + \sigma = \frac{\alpha}{\beta^2(C-\vartheta)^2}. \tag{88}$$

Poyntings Gleichung unterscheidet sich von der Gl. (88) einmal durch das Fehlen des Gliedes mit $\frac{d\sigma}{d\vartheta}$, ferner ist bei ihm der hier β (dort T) genannte Faktor dreimal kleiner. Dieser Unterschied rührt davon her, daß hier die Transformationen der Relativitätstheorie zugrunde gelegt werden konnten, während Poynting verschiedene Hypothesen einführen mußte, die heute nicht aufrecht erhalten werden können.

Eine genauere, zahlenmäßige Diskussion der im Sonnensystem vorkommenden Verhältnisse zeigt, daß C in allen in Betracht kommenden Fällen eine sehr große Zahl ist. Wir können also für nicht zu große Werte von ϑ schreiben

$$\frac{d^2\sigma}{d\vartheta^2} + \frac{1}{C}\left(1 + \frac{\vartheta}{C}\right)\frac{d\sigma}{d\vartheta} + \sigma = \frac{\alpha}{\beta^2 C^2}\left(1 + 2\frac{\vartheta}{C}\right).$$

Ferner ist für $\vartheta \ll C$ der Ausdruck $\frac{\alpha}{\beta^2 C^2}$ von der gleichen Größenordnung wie σ. $\frac{d\sigma}{d\vartheta}$ ist für eine geschlossene Bahn höchstens von der Größenordnung von σ. Es ist daher unter den gemachten Voraussetzungen

$$\frac{\vartheta}{C}\frac{d\sigma}{d\vartheta} \ll \frac{2\alpha\vartheta}{\beta^2 C^2}.$$

Wir sind daher berechtigt, Gl. (88) vereinfacht zu schreiben

$$\frac{d^2\sigma}{d\vartheta^2} + \frac{1}{C}\frac{d\sigma}{d\vartheta} + \sigma = \frac{\alpha}{\beta^2 C^2}\left(1 + 2\frac{\vartheta}{C}\right). \tag{89}$$

Setzen wir

$$\frac{1}{2C} = \xi \qquad \sqrt{1-\xi^2} = \eta,$$

so lautet die Lösung dieser Differentialgleichung

$$\frac{1}{r} = \sigma = \frac{\alpha}{\beta^2 C^2} + \frac{2\alpha}{\beta^2 C^2}\cdot\frac{\vartheta}{C} - \frac{\alpha}{\beta^2 C^4} + b e^{-\xi\vartheta}\cdot\cos(\eta\vartheta - \zeta). \tag{90}$$

b und ζ sind Integrationskonstanten. Vernachlässigen wir das sehr kleine Glied $\frac{\alpha}{\beta^2 C^4}$ und wählen den Anfangszustand so, daß $\zeta = 0$, so können wir schreiben

$$\frac{1}{r} = \sigma = \frac{\alpha}{\beta^2 C^2} \left\{ 1 + \varepsilon e^{-\xi \vartheta} \cdot \cos \eta \vartheta + 2 \frac{\vartheta}{C} \right\}. \tag{91}$$

Der Himmelskörper hat demnach eine, wenn auch sehr geringe Perihelbewegung. Der Faktor $e^{-\xi\vartheta}$ bewirkt eine allmähliche Abnahme der Exzentrizität der Bahn. Die Abnahme des Sonnenabstandes findet ihren Ausdruck in dem Gliede mit $2\frac{\vartheta}{C}$.

H. C. Plummer (37) hat versucht, die Theorie von Poynting an der Bewegung des Enckeschen Kometen zu prüfen, findet jedoch keine Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie, und zwar ist die Abweichung weit größer, als daß sie durch den Fehler in der Theorie von Poynting hervorgerufen sein könnte. Natürlich ist dieser Fehlschlag kein Einwand gegen die unbestreitbare Tatsache, daß der Strahlungsdruck eine erhebliche Rolle bei der Bewegung kleiner Teilchen um die Sonne spielen muß. Vielmehr muß man annehmen, daß auf die Bewegung des Enckeschen Kometen noch Faktoren von Einfluß sind, die in der Berechnung nicht berücksichtigt sind[1]).

In der vorstehenden Berechnung ist ein Effekt außer acht gelassen worden, nämlich die Zunahme der energetischen Masse des Körpers mit abnehmendem Sonnenabstande infolge seiner Temperaturerhöhung. Denn vollständige Reflexion ist ein in der Natur nirgends realisierter Idealfall. Für die Berücksichtigung dieses Effektes fehlt es an den nötigen Unterlagen, insbesondere bezüglich der spezifischen Wärme. Er kann jedoch, wie eine unter plausiblen Annahmen gemachte Überschlagsrechnung zeigt, nur bei so hohen Temperaturen merklich in Betracht kommen, daß der Körper nur noch in gasförmigem Zustande existiert. Dann aber sind die abgeleiteten Beziehungen ohnehin nicht anwendbar.

H. N. Russell (38) hat versucht, das Vorwiegen einer vom Milchstraßensystem fortgerichteten Bewegung der Spiralnebel als eine Wirkung des Strahlungsdrucks zu erklären, findet aber, daß das nicht angängig ist.

---

1) S. a. H. Seeliger, Astr. Nachr. 187, 417, 1911.

§ 14. Das Strahlungsgleichgewicht der Sterne.

A. S. Eddington (39—44) hat zuerst darauf hingewiesen, daß bei den ungeheuren Temperaturen, die im Innern der Fixsterne herrschen, der Strahlungsdruck neben dem Gasdruck nicht vernachlässigt werden dürfe. Er hat eine Theorie des Gleichgewichts der Fixsterne aufgestellt, die bei der Anwendung sowohl auf Riesensterne wie auf Zwergsterne eine größere Zahl von Beobachtungstatsachen gut wiederzugeben scheint. Da die Arbeiten Eddingtons[1]) hier schwer zugänglich sind — abgesehen von einem für weitere Kreise geschriebenen Bericht von A. Kohlschütter[2]) —, so scheint es am Platze, die Grundlagen der Theorie kurz zu skizzieren.

Es sei $OP = r$ der Abstand eines Punktes P im Innern des Sterns vom Mittelpunkte O. Durch eine Fläche von 1 qcm, deren Normale den Winkel ϑ mit OP bilde, ströme in der Zeiteinheit in der Richtung des räumlichen Winkels $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ die Strahlungsenergie $K d\Omega = K \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$. Diese Energie setzt Eddington als Summe von Kugelfunktionen an

$$K = A + B\cos\vartheta + C P_2(\cos\vartheta) + \ldots\ldots \tag{92}$$

Dabei sind die Koeffizienten $A, B, C \ldots\ldots$ Funktionen von r allein. Es sei dV ein zylindrisches Volumelement, dessen Achse den Winkel ϑ mit OP bilde und dessen Querschnitt dq, dessen Länge dl sei. Die Dichte der in ihm enthaltenen Materie sei ϱ. Von der in ihn einfallenden, im räumlichen Winkel $d\Omega$ enthaltenen Energie wird in ihm der Bruchteil $k\varrho \cdot K \cdot dl\, dq \cdot d\Omega$ absorbiert. Der Massenabsorptionskoeffizient k wird als konstant im ganzen Stern angesehen. Sei T die Temperatur des Volumelements, so wird die von ihm in der Richtung $d\Omega$ emittierte Strahlung gemäß dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz gleich $k\varrho \frac{ac}{4\pi} T^4\, dl\, dq\, d\Omega$ gesetzt ($a = 7{,}64 \cdot 10^{-15}$ erg/cm^3 grad^4, c = Lichtgeschwindigkeit). Die Differenz der absorbierten und der emittierten Energie im Öffnungswinkel $d\Omega$ muß gleich der Änderung von $K \cdot dq \cdot d\Omega$ auf der Strecke dl sein. Es ist also

$$\frac{dK}{dl} = k\varrho\left(\frac{ac}{4\pi} T^4 - K\right). \tag{93}$$

Nun ist

$$\frac{d}{dl} = \cos\vartheta \frac{d}{dr} - \frac{\sin\vartheta}{r} \frac{d}{d\vartheta}.$$

---

1) Anm. bei der Korr.: Ein Aufsatz Eddingtons über seine Theorie erscheint in einem der nächsten Hefte der Zeitschr. f. Physik.

2) A. Kohlschütter, Die Naturwissenschaften 7, 65 u. 89, 1919.

Berücksichtigen wir, daß $P_2(\cos\vartheta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\vartheta - 1)$, so folgt aus Gl. (85)

$$\cos\vartheta \frac{dA}{dr} + \cos^2\vartheta \frac{dB}{dr} + \sin^2\vartheta \frac{B}{r} + \frac{1}{2}\cos\vartheta (3\cos^2\vartheta - 1)\frac{dC}{dr} + 3\sin^2\vartheta\cos\vartheta \frac{C}{r} + \ldots\ldots \tag{94}$$
$$= k\varrho\left[\frac{ac}{4\pi}T^4 - A - B\cos\vartheta - \frac{1}{2}C(3\cos^2\vartheta - 1) - \ldots\right].$$

Beim Abbrechen der Reihe hat man auf folgendes zu achten. Auf der linken Seite von Gl. (94) kommen die Koeffizienten A, B, $C\ldots\ldots$ in der Kombination $\frac{A}{r}$, bzw. $\frac{dA}{dr}$ usw. vor. $\frac{dA}{dr}$ kann man als von der gleichen Größenordnung, wie $\frac{A}{r}$ ansehen usw. Auf der rechten Seite sind die Koeffizienten A, B, $C\ldots\ldots$ mit dem Faktor $k\varrho$ multipliziert. Nun ist, wie eine nähere Diskussion zeigt, $k\varrho r$ eine sehr große Zahl. Wie ich einer brieflichen Mitteilung von Herrn Eddington entnehme, ist ihre Größenordnung ungefähr 10^{10}. Andererseits ist das Verhältnis je zweier aufeinanderfolgender Koeffizienten $\frac{B}{A}$, $\frac{C}{B}$, ... etwa von der Größenordnung 10^{-10}. Um daher auf beiden Seiten bei Gliedern gleicher Größenordnung abzubrechen, muß man, wenn z. B. rechts C noch mitgenommen wird, links C bereits streichen. (Tut man dies nicht, so erhält man eine Gleichung mehr, als Variable verfügbar sind.) Brechen wir daher rechts hinter C ab, so erhalten wir durch Gleichsetzung der Koeffizienten der einzelnen Potenzen von $\cos\vartheta$ folgendes System von Gleichungen:

$$\frac{B}{r} = \varrho\left(\frac{ac}{4\pi}T^4 - A\right) - \frac{1}{2}\varrho C, \tag{95a}$$

$$\frac{dA}{dr} = -k\varrho B, \tag{95b}$$

$$\frac{dB}{dr} - \frac{B}{r} = -\frac{3}{2}\varrho C. \tag{95c}$$

Durch Eliminierung von C aus (95a) und (95c) erhalten wir

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(Br^2) = 3k\varrho\left(\frac{ac}{4\pi}T^4 - A\right). \tag{96}$$

Da der Stern sich im Gleichgewicht befinden soll, so muß eine Annahme über den Ursprung der von ihm ausgestrahlten Energie ge-

macht werden. Eddington nimmt an, daß jede Masseneinheit des Sterns in der Zeiteinheit den gleichen Energiebetrag $4\pi\varepsilon$, etwa durch radioaktive Prozesse, erzeuge. Denken wir uns um den Mittelpunkt des Sterns eine Kugelfläche mit dem Radius r gelegt, so ist die aus derselben nach außen strömende Energie (Überschuß der Strömung nach außen über die Strömung nach innen) nach Gl. (92)

$$U = 4\pi r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} K \cdot \cos\vartheta \cdot \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{4\pi}{3} r^2 \cdot 4\pi B. \tag{97}$$

Andererseits aber ist U gleich der gesamten in der Zeiteinheit in der eingeschlossenen Materie erzeugten Energie, also

$$U = 4\pi\varepsilon \cdot 4\pi \int_0^r \varrho r^2 \, dr. \tag{98}$$

Durch Gleichsetzung von (97) und (98) folgt

$$B = \frac{3\varepsilon}{r^2} \int_0^r \varrho r^2 \, dr. \tag{99}$$

Nun ist aber die Schwerkraft g in der Entfernung r vom Mittelpunkt

$$g = \frac{4\pi\gamma}{r^2} \int_0^r \varrho r^2 \, dr \tag{100}$$

(γ = allg. Gravitationskonstante), sodaß B und damit die nach außen strömende Energie proportional g ist.

$$g = B \cdot \frac{4\pi\gamma}{3\varepsilon}. \tag{101}$$

Jetzt stellen wir die Gleichung für das dynamische Gleichgewicht auf. Ohne Berücksichtigung des Strahlungsdrucks würde die bekannte Gleichung gelten

$$\frac{dp}{dr} = -g\varrho.$$

Zu dem Gasdruck p kommt aber der Strahlungsdruck hinzu, dessen Größe gleich einem Drittel der Energiedichte der — als schwarz vorausgesetzten — Strahlung, also gleich $\frac{1}{3} a T^4$ ist. Wir haben also zu schreiben

$$\frac{d}{dr}\left(p + \frac{1}{3} a T^4\right) = -g\varrho = -\frac{4\pi\gamma}{3\varepsilon} B\varrho = \frac{4\pi\gamma}{3\varepsilon} \cdot \frac{dA}{dr} \tag{102}$$

gemäß Gl. (95b). Die Integration ergibt

$$p + \frac{1}{3}\, a\, T^4 = \frac{4\pi\gamma}{3\,\varepsilon}(A + \text{const.}). \tag{103}$$

Setzen wir den hieraus folgenden Wert von A in Gl. (96) ein und berücksichtigen, daß nach Gl. (99)

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(Br^2) = 3\,\varepsilon\,\varrho, \tag{104}$$

so folgt

$$\frac{ac}{4\pi}\left(1 - \frac{k\,\varepsilon}{\gamma c}\right)T^4 - \frac{3\,k\,\varepsilon}{4\pi\gamma}p = \frac{\varepsilon}{k} + \text{const.} \tag{105}$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten könnte man die Grenzbedingungen an der Oberfläche heranziehen. Dort verschwindet nach K. Schwarzschild[1]) T nicht mit p. Jedoch nehmen T^4 und p im Innern des Sterns so schnell zu, daß jedes der beiden Glieder der linken Seite von Gl. (105) einzeln im größten Teil des Sterns sehr groß gegen die rechte Seite ist, sodaß man ohne allzu großen Fehler setzen kann

$$p = \frac{ac\gamma}{3\,k\,\varepsilon}\left(1 - \frac{k\,\varepsilon}{\gamma\,c}\right)T^4 = \frac{ac\gamma}{3\,k\,\varepsilon}(1 - \beta)\,T^4. \tag{106}$$

Der Einfluß des Strahlungsdrucks drückt sich durch β aus. Nehmen wir jetzt noch die Zustandsgleichung hinzu, für die wir den idealen Gaszustand voraussetzen wollen,

$$p = \frac{R}{m}\cdot T\cdot\varrho, \tag{107}$$

so erhält man durch Eliminierung von p

$$\varrho = \frac{m}{R}\frac{ac\gamma}{3\,k\,\varepsilon}(1 - \beta)\,T^3 \tag{108}$$

bzw. durch Eliminierung von T

$$\varrho = \frac{m}{R}(1 - \beta)^{1/4}\left(\frac{ac\gamma}{3\,k\,\varepsilon}\right)^{1/4} p^{3/4}. \tag{109}$$

Dies ist gleichbedeutend mit dem Zustand adiabatischen Gleichgewichts eines Gases mit $\frac{c_p}{c_v} = \frac{4}{3}$.

Wir wollen, um im Rahmen dieses Berichts zu bleiben, nur diejenigen Konsequenzen der Theorie kurz besprechen, welche mit der Einführung des Strahlungsdrucks in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

Nach Gl. (108) führt der durch Berücksichtigung des Strahlungs-

1) K. Schwarzschild, Göttinger Nachr. 1906, S. 41.

drucks auftretende Faktor $1 - \beta$ dazu, daß bei gegebener Temperatur T die Dichte des Sterns geringer ist, als sie sich ohne den Strahlungsdruck ergeben würde. Diese Dichteänderung ist, insbesondere bei kleinem Molekulargewicht, beträchtlich (s. die folgende Tabelle). Man kommt also bei Riesensternen, deren Dimensionen bekannt sind, nunmehr zu sehr viel kleineren Massen, als man bisher annehmen mußte.

Masse (Sonnenmasse = 1)	$1-\beta$ Molekulargewicht 2	$1-\beta$ Molekulargewicht 54
0,5	0,036	0,920
1,0	0,102	0,943
1,5	0,174	0,953
3,0	0,320	0,962
4,5	0,409	0,973

Nach der neuen Theorie ergibt sich ferner, daß der Strahlungsdruck die Gravitation in um so höherem Maße kompensiert, je größer die Masse des Sterns ist. Völlige Kompensation wird allerdings erst bei unendlich großer Masse erreicht; Eddington weist aber darauf hin, daß bei sehr großen Massen das Gleichgewicht durch die Rotation erheblich gestört wird. Ist die Gravitation durch den Strahlungsdruck fast völlig kompensiert, so genügen verhältnismäßig geringe Zentrifugalkräfte, um den Stern auseinander zu treiben. Es ist bemerkenswert, daß die meisten bekannten Sternmassen zwischen denjenigen Größen liegen ($2 \cdot 10^{33} - 4 \cdot 10^{34}$ gr), zwischen denen der Strahlungsdruck von verschwindendem zu beträchtlichem Betrage ansteigt. So scheint durch den Strahlungsdruck ein die Sternmassen regulierendes Moment gegeben zu sein.

Eine weitere, für die Entwickelungsgeschichte des Fixsternsystems sehr bedeutsame Folge der Theorie ist ferner die beträchtliche Verminderung des Temperaturgradienten im Innern der Sterne und damit, bei gegebener effektiver Temperatur, der Maximaltemperatur im Zentrum. In einem typischen Falle ergibt sich z. B. für die Mittelpunktstemperatur ohne Berücksichtigung des Strahlungsdrucks der Wert $T = 1{,}52 \cdot 10^8$, nach der neuen Theorie jedoch nur $7{,}12 \cdot 10^6$ Grad.

J. Eggert[1]) hat gezeigt, daß bei der Größenordnung der nunmehr in Betracht kommenden Maximaltemperaturen von 10^6—10^6 Grad wohl weitgehende Dissoziationen (Abspaltung äußerer Elektronen) statt-

1) J. Eggert, Phys. Zeitschr. **20**, 570, 1919.

finden müssen, daß aber eine Beeinflussung des Atomkerns selbst und insbesondere des radioaktiven Zerfalls bei diesen Temperaturen nicht in Frage kommt.

Auf weitere Konsequenzen der Theorie, insbesondere auf die weitgehende Übereinstimmung mit der astrophysikalischen Erfahrung, einzugehen, verbietet der Rahmen dieses Berichts.

In der Nähe der Oberfläche verlieren die abgeleiteten Gleichungen ihre Gültigkeit, insbesondere sind sie natürlich auf die Chromosphäre nicht anwendbar. G. Gouy (46) hat wohl zuerst darauf hingewiesen, daß der Strahlungsdruck auch in der Atmosphäre der Sonne eine Rolle spielen müsse. Insbesondere hat sich M. N. Saha (47), mit dieser Frage beschäftigt und eine Reihe von Erscheinungen durch die selektive Wirkung des Strahlungsdrucks zu erklären versucht. Auch H. Groot (48) hat, zum Teil von etwas anderen Anschauungen ausgehend, diese Frage behandelt[1]. Legt man die Bohrsche Atomtheorie zugrunde, so kommt man zu dem Schluß, daß solche Atome besonders starke Druckwirkungen der Strahlung erfahren müssen, deren Resonanzlinie dem Energiemaximum der Sonnenstrahlung benachbart ist. Saha weist nach, daß nur sehr wenige Elemente dieser Bedingung genügen, und zwar sind das gerade diejenigen, welche in der Tat in besonders großer Höhe in der Sonnenatmosphäre auftreten. Ganz besonders ist hier das Kalzium zu nennen. Die Resonanzlinie des ionisierten Kalziums (Funkenspektrum) ist dem Energiemaximum der Sonnenstrahlung, — jedenfalls dann, wenn man die Sonnentemperatur mit F. Biscoe[2] zu 7500^0 annimmt, — sehr nahe benachbart. Die Theorie des Strahlungsgleichgewichts der Sonnenatmosphäre, wie sie von K. Schwarzschild[3] aufgestellt worden ist, dürfte demnach einer Ergänzung unter Berücksichtigung des Strahlungsdrucks bedürfen.

1) S. a. H. Groot, Physica 1, Heft 6, 1921.
2) F. Biscoe, Astrophys. Journ. 46, 355, 1917.
3) K. Schwarzschild, Gött. Nachr. 1906, S. 41.

Berlin-Zehlendorf, April 1921.

(Eingegangen 20. April 1921.)

Neuere Forschungen über die Anomalien starker Elektrolyte.

Von **Ludwig Ebert.**

Literaturverzeichnis.

1. Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 284, 1888.
2. Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **4**, 236, 1888.
3. Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **5**, 1, 1890.
4. Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **31**, 197, 1899.
5. H. L. J. Bäckström, Ztschr. f. phys. Chem. **97**, 179, 1921.
6. S. J. Bates, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1421, 1915.
7. S. J. Bates u. H. D. Kirschmann, Phys. Rev. **14**, 271, 1919.
8. N. Bjerrum, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter (7) **4**, 1, 1906.
9. N. Bjerrum, Proc. of the 7th Intern. Congr. of Applied Chem., Sect. X, 1909 (deutsch referiert in Ztschr. f. angew. Chem. **22**, 1265, 1909).
10. N. Bjerrum, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 392, 1911.
11. N. Bjerrum, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **21**, 1, 1915.
12. N. Bjerrum, Forh. ved d. 16. skandin. naturforskermøte 1916, S. 226, deutsch in: Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 321, 1918.
13. N. Bjerrum, Medd. fr. K. Vetensk. Nobelinst. **5**, Nr. 16, 1919, deutsch in: Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **109**, 275, 1920.
14. N. Bjerrum u. J. K. Gjaldbaeck, D. Kgl. Vet.-og. Landbohøjskole Aarsskrift 1919, S. 48 (mit deutscher Zusammenfassung).
15. G. Bredig, Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 191, 1894.
16. J. N. Brönsted, Ztschr. f. phys. Chem. **64**, 641, 1908.
17. J. N. Brönsted, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter (7) **12**, 241, 1915.
18. J. N. Brönsted, Medd. fr. K. Vetensk. Nobelinst. **5**, Nr. 25, 1919.
19. J. N. Brönsted, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-fys. Medd. III, Nr. 9, 1920.
20. J. N. Brönsted, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-fys. Medd. II, Nr. 10, 1919; auch in: Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761, 1920.
21. J. N. Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1448, 1920.

21a. D. L. Chapmann u. H. J. George, Phil. Mag. (6) **41**, 799, 1921.

22. P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Ztschr. **19**, 480, 1918.
23. R. B. Denison u. B. D. Steele, Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 124, 1906.

23a. C. Drucker u. V. Rothmund, Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 827, 1903.

24. C. Drucker, Samml. chem. etc. Vorträge **10**, 1, 1905.
25. C. Drucker, Ztschr. f. phys. Chem. **96**, 381, 1920.
26. J. H. Ellis, Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 737, 1916.
27. A. Findlay, Der osmotische Druck, 1914, Kap. V.
28. K. Fredenhagen, Ztschr. f. phys. Chem. **98**, 56, 1921.
29. G. v. Georgievics, Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 340, 1915.
30. F. H. Getman, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1556, 1920.

31. J. Ch. Ghosh, Journ. Chem. Soc. **113**, 449, 627, 707, 790, 1918.
31a. J. Ch. Ghosh, Journ. Chem. Soc. **117**, 1390, 1920.
31b. J. Ch. Ghosh, Ztschr. f. phys. Chem. **98**, 211, 1921.
32. J. K. Gjaldbaeck, D. Kgl. Vet.-og Landbohøjskole Aarsskrift 1921, 245 (mit deutscher Zusammenfassung).
33. H. Goldschmidt, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 684, 1911.
34. H. Goldschmidt u. Thuesen, Ztschr. f. phys. Chem. **81**, 32, 1913.
35. H. Goldschmidt, Ztschr. f. phys. Chem. **89**, 131, 1915.
36. H. Goldschmidt, Ztschr. f. phys. Chem. **94**, 233, 1920.
37. H. Goldschmidt u. A. Braanaas, Ztschr. f. phys. Chem. **96**, 213, 1920.
38. H. v. Halban u. H. Geigel, Ztschr. f. phys. Chem. **96**, 214, 1920.
39. A. Hantzsch und Mitarbeiter in d. Ber. d. D. chem. Ges., z. B. **39**, 3080, 4153, 1906; **41**, 1216, 4328, 1908 u. folg. Jahrgänge; ebenso in Ztschr. f. phys. Chem. **68**, 367, 1908 usf.; Ztschr. f. Elektrochem. **18**, 470, 1912 (Diskussion ibid. S. 490ff.).
40. W. D. Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1807, 1911.
40a. W. D. Harkins, Proc. Nat. Acad. Sci. **6**, 601, 1920.
41. H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2460, 1915.
42. H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1986, 1916.
43. H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1808, 1920.
44. P. Hertz, Ann. d. Phys. (4) **37**, 1, 1912.
44a. K. F. Herzfeld, Enzykl. d. math. Wissensch. V, Nr. 11, §§ 16, 19, 24; Leipzig 1921.
45. A. Heydweiller, Ann. d. Phys. (4) **41**, 499, 1913.
45a. A. E. Hill, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 254, 1921.
46. B. Holmberg, Svensk Kemisk Tidskrift 1917, Heft 3.
47. B. Holmberg, Ztschr. f. phys. Chem. **97**, 134, 1920.
48. A. Kailan, Ztschr. f. phys. Chem. **94**, 111, 1920.
48a. H. Kallmann, Ztschr. f. phys. Chem. **98**, 433, 1921.
49. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, 109—128, 1905.
50. J. Kendall, Journ. Chem. Soc. **101**, 1275, 1912.
51. O. Klein, Medd. fr. K. Vetensk. Nobelinst. **5**, Nr. 6, 1919.
52. Ch. A. Kraus u. W. C. Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1315, 1913.
53. P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **61**, 735, 1920.
54. G. N. Lewis, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 205, 1901; **61**, 129, 1908.
54a. G. N. Lewis, Ztschr. f. phys. Chem. **70**, 212, 1909.
55. G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1631, 1912.
55a. G. N. Lewis, Brighton u. Sebastian, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2245, 1917.
56. G. N. Lewis u. G. A. Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1951, 1919.
56a. G. N. Lewis u. Merle Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112, 1921.
57. J. Lifschitz, Samml. chem. etc. Vorträge **21**, 175, 1915.
58. G. A. Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2601, 1917.

59. G. A. Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1175, 1919.
60. N. E. Loomis u. S. F. Acree, Amer. Chem. Journ. **46**, 621, 1914.
61. R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **108**, 81 u. 191, 1919.
62. R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **111**, 55, 1920.
63. R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **113**, 135, 1920.
64. R. Lorenz u. Ph. Osswald, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **114**, 209, 1920.
65. R. Lorenz u. W. Neu, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **116**, 45, 1921.
66. R. Lorenz u. W. Michael, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **116**, 161, 1921.
66a. R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **118**, 209, 1921.
67. D. Mac Innes u. K. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1445, 1915.
67a. D. Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1086, 1919.
68. D. Mac Innes u. J. A. Beattie, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1117, 1920.
68a. D. Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1217, 1921.
69. L. Michaelis u. A. Gyemant, Biochem. Ztschr. **109**, 187, 1920.
70. R. Milner, Phil. Mag. (6) **23**, 551, 1912; **25**, 742, 1913.
71. R. Milner, Phil. Mag. (6) **35**, 352, 1918.
72. Mingh Chow, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 488, 1920.
73. W. Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl., 1921.
73a. A. A. Noyes, Technol. Quart. **17**, 293, 1904.
74. A. A. Noyes, Ztschr. f. phys. Chem. **52**, 635, 1905.
75. A. A. Noyes, Ztschr. f. phys. Chem. **70**, 366, 1910.
76. A. A. Noyes u. G. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1011, 1910.
77. A. A. Noyes u. W. C. Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1643, 1911.
78. A. A. Noyes u. G. Falk, Journ. Amer. Chem Soc. **34**, 454, 1912.
79. A. A. Noyes u. G. Falk, Journ. Amer. Chem, Soc. **34**, 485, 1912.
80. A. A. Noyes u. J. H. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2532, 1917.
81. A. A. Noyes u. Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 239, 1920.
82. W. Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 75, 105, 1887; **2**, 843, 1888.
83. W. Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 579, 1892.
84. W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, 2. Aufl.. II. Bd., 1. Teil, S. 694, 1893.
85. W. Palmaer, Ztschr. f. phys. Chem. **22**, 492, 1894.
86. J. R. Partington, Journ. Chem. Soc. **97**, 1138, 1910.
86a. J. R. Partington, Trans. Faraday Soc. XV, 98, 1919.
87. M. Planck, Vorles. über Thermodynamik, 6. Aufl., 1921; § 273, S. 256ff.
88. A. Reis, Ztschr. f. Phys. **1**, 217, 1920.
89. G. Rudorf, Sammlung chem. etc. Vorträge **9**, 1, 1904; dieses Jahrb. **3**, 422, 1906; **4**, 380, 1907.
90. K. Schaefer, Ztschr. f. angew. Chem. **33**, 25, 1920.
91. E. Schreiner, Tidsskrift for kemi 1920, Nr. 16 u. 17.
92. E. Schreiner, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **115**, 181, 1921.
93. E. Schreiner, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **116**, 102, 1921.

94. H. C. S. Snethlage, Ztschr. f. Elektrochem. **18**, 539, 1912.
95. H. C. S. Snethlage, Ztschr. f. phys. Chem. **85**, 227, 1913.
96. H. C. S. Snethlage, Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 1, 139, 1915.
97. J. Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 946, 1908.
97a. W. Sutherland, Phil. Mag. (6) **14**, 3, 1904.
98. B. de Szyszkowski, Medd. fr. K. Vetensk. Nobelinst. **3**, Nr. 2, 1914.
99. P. Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 529, 1887; **2**, 49, 1888.
100. P. Walden, Bull. de l'Acad. Imp. de Sciences de St. Petersb. 1912, 305, 1055.
101. P. Walden, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **115**, 49, 1921.
102. Walpole, Journ. Chem. Soc. **105**, 2501, 1914.
103. E. W. Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 106, 1918.
104. R. Wegscheider, Ztschr. f. phys. Chem. **69**, 603, 1909.
105. E. M. P. Widmark, Acta Medica Scandinavica **53**, 393, 1920.

Inhalt.

Einleitung.

§ 1. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation in wäßriger Lösung, wie sie 1887 von **Arrhenius** aufgestellt wurde, hat sicher einen der ergebnisreichsten Klärungsprozesse physikalischer und chemischer Ansichten hervorgerufen. Eine überraschend große Zahl mannigfacher Probleme erfuhr durch die Anwendung der durch Einfachheit und Klarheit ausgezeichneten neuen Anschauungen eine glückliche Lösung; recht bald wurden aber bei gewissen Elektrolyten auch Erscheinungen gefunden, die eine Einreihung in den Gedankenkreis der ursprünglichen Konzeption nicht ohne Zwang und ohne besondere Abänderung gestatteten oder mindestens zu gestatten schienen. Diese Anomalien treten gerade bei den Stoffen auf, welche die für die ganze Stoffklasse recht eigentlich charakteristische Eigenschaft — die elektrische Leitfähigkeit in Lösungen — in vergleichsweise besonders hohem Grade zeigen. Von bekannteren Stoffen gehören beispielsweise hierher: die „starken" Säuren, wie die anorganischen Mineralsäuren HCl, HNO_3 usw., die organischen Sulfosäuren; ebenso die „starken" Basen, von den anorganischen $NaOH$, $Ba(OH)_2$ usw., von den organischen besonders die quartären Ammoniumbasen vom Bau R_4NOH, wo R ein organisches Radikal bedeutet; besonders aber die große Gruppe der Salze, von denen die Neutralsalze eine wichtige Untergruppe bilden, d. h. diejenigen Salze, die aus dem Kation einer starken Base und dem Anion einer starken Säure entstanden gedacht werden können. Es handelt sich also um eine große Anzahl mannigfacher und wichtiger chemischer Stoffe. An den äußerst zahlreichen Versuchen, die an den Lösungen dieser Stoffe aufgetretenen theoretischen Schwierigkeiten zu beheben, zeigt sich nun ein deutlicher

Unterschied in der Abschätzung des Gewichts der experimentellen Ergebnisse. Von der einen Seite hält man nämlich den Standpunkt fest, daß eine sorgsame Verwertung der Versuchsergebnisse und besonders eine entsprechende Vermehrung gut studierter Einzelfälle stets zu einem in plausibler Weise abgegrenzten Anwendungsgebiet der ursprünglichen klassischen Anschauung, wie sie in den zuerst von Arrhenius, Ostwald, Nernst aufgestellten einfachen Formeln niedergelegt ist, führen würde (s. z. B. Drucker [25]); andererseits glaubt man, daß eine umfassende Statistik der schon gewonnenen Ergebnisse und die Berücksichtigung aller verschiedenartiger Anomalien, z. B. auch der bei optischen und katalytischen Erscheinungen auftretenden, zur Bildung neuer Ansichten über den Zustand gelöster starker Elektrolyte zwinge [1]). Unter den zahlreichen, in der letzten Richtung unternommenen Versuchen zeichnet sich ein zuerst von N. Bjerrum [9] entwickelter durch allgemeine physikalische Begründung und weitgehende Möglichkeit der experimentellen Prüfung aus; die ihm zugrunde gelegten Ansichten — praktisch vollständige Dissoziation der starken Elektrolyte und Wirksamkeit elektrischer Kräfte zwischen den Ionen — sind von ihm und anderen Forschern schon mehrfach mit Nutzen verwendet worden bei Fällen, die zu den ausgesprochensten Anomalien starker Elektrolyte zählen. Daher sollen im folgenden nach einer Schilderung des wichtigeren Teiles der bisher gewonnenen tatsächlichen Kenntnis von Anomalien (I. Teil) die Bjerrumschen Ansichten und ihre wichtigsten Anwendungen besprochen werden (II. Teil).

I. Teil. Die wichtigsten Anomalien.

Allgemeines.

§ 2. Die Anomalien bestehen in allen Abweichungen starker Elektrolyte von dem Verhalten, wie es die ursprüngliche Arrheniussche Theorie verlangt.

Die einzige Voraussetzung, die dieser Theorie zugrunde gelegt wird, ist die, daß alle Ioneneigenschaften einer Elektrolytlösung in einfachster Beziehung stehen zur Ionenkonzentration. Als Ioneneigenschaften einer Lösung können solche bezeichnet werden, die in sehr verdünnter Lösung, als Grenzfall, rein additiv sind; eine Additivität für größere Konzentrationen — wie sie tatsächlich häufig

1) Eine knappe Darstellung der theoretisch wichtigsten Arbeiten über diese Frage findet man bei Herzfeld [44a].

beobachtet wird — wird von der Theorie in ihrer einfachsten Form nicht vorausgesagt, sondern muß durch weitere besondere Annahmen begründet werden, z. B. die, daß die Neutralmoleküle die fragliche Eigenschaft nur in praktisch verschwindendem Maße zeigen, oder, daß sie sie in gleichem Maße besitzen. — Bleibt man bei der oben gegebenen einfachsten Fassung, so sind die Intensitäten der Ioneneigenschaften pro Mol des gelösten Elektrolyten — also z. B. die molekulare Leitfähigkeit, die Erhöhung des osmotischen Drucks, die aktive Masse und die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen — einfach direkt proportional dem Dissoziationsgrad α.

Aus dieser ganz allgemein gefaßten Voraussetzung folgt sofort die erste Möglichkeit, auf Anomalien zu prüfen, denn α muß identisch sein, wenn es für die gleiche Lösung aus verschiedenen Ioneneigenschaften berechnet wird. Im 1. Abschnitt sollen für einen solchen Vergleich die Resultate derjenigen zwei Berechnungsmethoden von α benutzt werden, die am allgemeinsten anwendbar sind (§ 3).

Eine zweite Möglichkeit eröffnet die spezielle Aussage, daß die aktive Masse der Ionen ihrer Konzentration streng proportional sein soll oder daß für die Ionen die Gasgesetze gelten sollen. Dies besagt, daß die Spaltungsreaktion des Neutralmoleküls in die freien Ionen beherrscht wird vom Massenwirkungsgesetz; qualitativ wird damit gefordert, daß α (und damit die Intensität aller Ioneneigenschaften pro Mol Elektrolyt) mit c, der Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter variieren muß; quantitativ wird eine bestimmte Funktion zwischen α und c postuliert. Von diesem Verhalten weichen die Lösungen starker Elektrolyte in zweifacher Weise ab:

1. gibt es gewisse Ioneneigenschaften starker Elektrolyte, die die obige qualitative Anforderung zwar erfüllen; die empirisch ermittelte Abhängigkeit $\alpha = f(c)$ weicht aber ab von der theoretisch geforderten. Der Sinn und die Größe solcher Abweichungen, d. h. allgemein die Frage nach der Anwendbarkeit der Gasgesetze auf verdünnte Ionenlösungen wird im 2. Abschnitt (§§ 5—7) behandelt;

2. gibt es andere Eigenschaften bei starken Elektrolyten, die man zum Teil mit großer Wahrscheinlichkeit, zum Teil mit Sicherheit den Ionen zuschreiben kann; ihr Verhalten stimmt aber nicht einmal qualitativ mit dem zu erwartenden überein, denn man findet, daß die Intensität dieser Eigenschaften eine deutliche Konstanz zeigt, wenn auch c in ziemlich weiten Grenzen schwankt. Diese für die starken Elektrolyte sehr kennzeichnenden Eigenschaften werden wir

später „Eigenschaften erster Art" der starken Elektrolyte nennen, da sie im Lichte der neuen Anschauungen eine besonders einfache Deutung erfahren. Das wichtigste Tatsachenmaterial über diese merkwürdige Anomalie soll im 3. Abschnitt (§§ 8—10) besprochen werden.

Einzelne Arbeiten, die unabhängig von der ersten Publikation Bjerrums [9] (1909) und vor der ersten Zusammenfassung seiner Ansichten [12] (1916 bzw. 1918) erschienen sind und ähnliche Gesichtspunkte benutzen, werden wir erst bei der Darlegung der neuen Anschauungen besprechen, z. B. [70], [44]. Die Ausführungen des I. Teils sind überhaupt vom Standpunkt der klassischen Ansichten aus aufzufassen. Zwei Punkte sind noch für alle folgenden Betrachtungen wichtig: 1. es hat bei der Prüfung auf Anomalien keinen Sinn, andere als genügend verdünnte Lösungen zu betrachten, da die Verhältnisse in konzentrierten Lösungen theoretisch auch für sich normal verhaltende Elektrolyte noch nicht klargelegt sind; als obere Grenze kann der Wert $c = 0{,}1$ gelten; 2. die Ausdehnung der von Arrhenius ursprünglich nur für wäßrige Lösungen gebildeten Anschauungen auf nicht wäßrige wird als im Prinzip zulässig angesehen, doch soll ihre Anwendung auf nicht wäßrige Systeme jedesmal besonders betont werden.

1. Abschnitt. Vergleich der Ionenkonzentrationen der gleichen Lösung aus osmotischen und elektrischen Methoden.

§ 3. Zur Berechnung von α aus osmotischen Daten setzt Arrhenius die Gültigkeit der Gasgesetze für die Ionen voraus. Ein in zwei einwertige Ionen zerfallender Elektrolyt — er heißt im folgenden vom Typus $K^{\cdot}A'$ — zeigt, zur Bruttokonz. c gelöst, den osmotischen Druck P, der größer ist als der Druck P_0, den ein nicht zerfallender Stoff bei gleicher Bruttokonz. c gezeigt hätte, d. h.

$$P = i \cdot P_0, \text{ wo } 1 < i < 2.$$

Einfachste Überlegungen führen mit Hilfe der Gasgesetze zur Formel (für den Typ $K^{\cdot}A'$):

$$\alpha = i - 1. \tag{1}$$

Von den elektrischen Methoden zur Messung von α benutzt die bekannteste und auch ganz allgemein anwendbare die Messung der molekularen Leitfähigkeit μ_v der Elektrolytlösung nach der Methode von Kohlrausch. In zweiter Linie könnte die Bestimmung elektromotorischer Kräfte geeigneter galvanischer Ketten und ihre Verwertung mit Hilfe der Nernstschen Formel genannt werden; sie

kann aber nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen herangezogen werden und beruht ebenfalls auf den Voraussetzungen, die im 2. Abschnitt zu prüfen sind (vgl. bes. § 7). Dagegen gehört hierher eine Methode zum Vergleich der Werte α solcher gleichgebanter Elektrolyte, die ein Ion gemeinsam haben; sie ist von Denison und Steele [23], sowie Lewis [55] benutzt worden und setzt die Kenntnis der Hittorfschen Überführungszahlen voraus.

Das Prinzip der Benutzung der molekularen Leitfähigkeit μ_v ist einfach die Annahme, daß bei sonst gleichen Umständen diese Größe streng proportional ist der Anzahl der gebildeten freien Ionen, beim Typ $K^{\cdot}A'$, also der Zahl 2α, d. h. $\mu_v = 2\alpha \cdot k$; die Erfahrungstatsache, daß μ_v mit abnehmender Bruttokonz. c wächst und sich schließlich einem Grenzwert nähert, der dann eintreten kann, wenn alle Moleküle in Ionen gespalten sind und also $\alpha = 1$ ist, führt zu der Gleichung: $\mu_\infty = 2k$ und aus beiden Beziehungen folgt sofort:

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}; \tag{II}$$

die wichtigste Voraussetzung, die bei der Ableitung dieser Formel gemacht wird, ist die der Konstanz der Ionenbeweglichkeiten im ganzen Konzentrationsintervall; diese Konstanz ist mit den experimentellen Ergebnissen direkter Bestimmungen der Beweglichkeiten nicht gut im Einklang (s. z. B. S. 167f.). Andere, vom klassischen Standpunkte aus nötige Korrektionen von (II) (innere Reibung usw.), ebenso die Zulässigkeit des Vergleichs von (I) und (II), sind z. B. von Noyes und Falk [78], [79] zusammenfassend besprochen.

Die außerordentlich zahlreichen Bestimmungen der Größe α nach (I) und (II) in dem zulässigen Konzentrationsintervall zeigen bei einfachem Bau des Elektrolyts eine ziemlich gute Übereinstimmung, was ja auch die Hauptstütze der ursprünglichen Arrheniusschen Theorie bildete. Drucker [24] kommt 1905 beim Vergleich einiger der besten Messungsreihen zu dem Schluß, daß diese Übereinstimmung im allgemeinen bis zu einer molaren Konzentration $c = 0,1$ reicht (a. a. O. S. 33); ebenso betonen Noyes und Falk [79], S. 488, auf Grund einer großangelegten Statistik, daß bei den Typen $K^{\cdot}A'$ und $K^{\cdot}_2A''$ die Übereinstimmung bis 0,1 molar auf etwa 2 Proz. genau ist; bei Typen, die Ionen höherer Valenz enthalten, z. B. $K^{\cdot\cdot}A_2'$ und $K^{\cdot\cdot}A''$ treten ausgesprochene Abweichungen schon bei geringeren Konzentrationen ein. Sieht man von diesen letztgenannten Fällen ab, zu deren Erklärung die nicht immer naheliegende Bildung von Ionenkomplexen herangezogen wurde, so sieht man, daß man auf dem Wege

dieses Vergleichs ein Vorhandensein von Anomalien als einer allgemeinen Eigenschaft starker Elektrolyte nicht nachweisen könnte.

Hierzu kann man natürlich, wie auch z. B. Noyes und Falk [79] es tun, S. 488, die Bemerkung machen, daß die besprochene Übereinstimmung keinen Beweis darstellt für die Richtigkeit der in beiden Fällen zugrundegelegten Annahmen; auch aus zwei unrichtigen Annahmen können Ergebnisse folgen, die eine solche Übereinstimmung zeigen. Die den osmotischen Berechnungen von α zugrunde gelegte Gültigkeit der Gasgesetze bedarf einer besonderen Prüfung. Und daß Gleichung (II) unrichtig sein kann, darauf deutet besonders das Ergebnis der schon oben erwähnten Methode zum Vergleich der Dissoziationsgrade zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion, die von Denison und Steele [23] entwickelt, von Lewis [55], S. 1639, an einem größeren Material erprobt wurde. Durch geeignete Kombination kann man diesen Vergleich natürlich auf eine beliebige Zahl gleichgebauter Elektrolyte ausdehnen. Verglichen werden mögen zwei starke Elektrolyte $K^{\cdot}_1 A'$ und $K^{\cdot}_2 A'$ (A' ist das gemeinschaftliche Anion) in Lösungen gleicher Bruttokonzentration c (z. B. $c = 0{,}1$). α_1 und α_2 seien die beiden Dissoziationsgrade; u_1, u_2, v seien die Beweglichkeiten der beiden Kationen und des Anions, wobei v für die beiden Lösungen als gleich vorausgesetzt wird; μ_1 und μ_2 seien die molekularen Leitfähigkeiten der beiden Lösungen; dann gilt:

$$\alpha_1 (u_1 + v) = \mu_1; \quad \alpha_2 (u_2 + v) = \mu_2.$$

Division ergibt:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} \cdot \frac{u_2 + v}{u_1 + v} = \frac{\mu_1}{\mu_2} \cdot \frac{\dfrac{v}{u_1 + v}}{\dfrac{v}{u_2 + v}} = \frac{\mu_1}{\mu_2} \cdot \frac{n_1}{n_2},$$

wenn n_1 und n_2 die Hittorfschen Überführungszahlen des gemeinschaftlichen Anions in beiden Lösungen bedeuten, die unabhängig bestimmbar sind. Das Resultat dieser Berechnung ist für den Typ $K^{\cdot}A'$, daß α fast aller dieser Stoffe praktisch identisch ist. Lewis weist nachdrücklich auf die Diskrepanz dieses Ergebnisses mit den Werten $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ hin; für 0,1 m. HCl und KCl ist hiernach:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 0{,}996; \quad \left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)_{HCl} : \left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)_{KCl} = \frac{0{,}925}{0{,}860};$$

für 0,1 m. HCl und $LiCl$:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 0{,}992; \quad \left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)_{HCl} : \left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)_{LiCl} = \frac{0{,}925}{0{,}833} \text{ usf.}$$

2. Abschnitt. Prüfung der Anwendbarkeit der Gasgesetze auf verdünnte Ionenlösungen.

§ 4. Diese Prüfung kann nach zwei gleich wichtigen Richtungen erfolgen.

Erstens fordern die Gasgesetze für das Dissoziationsgleichgewicht jedes, z. B. binären, Elektrolyten die Beziehung (Massenwirkungsgesetz):

$$\frac{c' \cdot c''}{c_0} = K, \tag{III}$$

wo c_0 die Konzentration des Neutralmoleküls, c', c'' die Konzentrationen der beiden Ionen und K eine Konstante bedeutet. Man hat also in homogenen (§ 5) und heterogenen (§ 6) Gleichgewichten die Werte c_0, c', c'' unabhängig zu bestimmen und kann dann prüfen, ob diese Werte, entsprechend variiert, in (III) eine Konstante liefern.

Zweitens aber ergibt sich aus den Gasgesetzen für eine Anzahl physikalisch-chemischer Vorgänge, woran Ionen beteiligt sind, eine Beziehung zwischen der freien Energie (Affinität) des Vorgangs und den Konzentrationen der Ionen vor und nach dem Ablauf des Vorgangs. Die Affinität kann nun in manchen Fällen direkt gemessen werden; hiermit kann man die unabhängig zu ermittelnden Werte der Ionenkonzentrationen vergleichen (§ 7).

a) Homogene Gleichgewichte.

§ 5. Verdünnungsgesetz. Ist nur ein Elektrolyt, z. B. des Typs $K'A'$, zur Konzentration c gelöst, so wird:

$$c' = c'' = c \cdot \alpha; \quad c_0 = c(1-\alpha);$$

also aus (III):

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c = K; \text{ oder } \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{v} = K. \tag{III'}$$

K, eine dem Stoff eigentümliche Größe, heißt Dissoziationskonstante. Wir konnten es oben (S. 142) nur als Erfahrungstatsache bezeichnen, daß α bzw. $i - 1$ [s. (I)] und $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ [s. (II)] mit abnehmenden c wächst; (III′) fordert aber einen bestimmten Zusammenhang dieser Werte. Meist wird α nach (II) durch $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ gemessen, was in (III) ergibt:

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)} \cdot c = K. \tag{III''}$$

Eine große Zahl schwacher, besonders organischer, Säuren und Basen erfüllt diese Gleichung in bestimmten Grenzen und besitzt also eine

Dissoziationskonstante. Es muß aber erwähnt werden, daß bei der Essigsäure, die aus (III″) bis zu $c = 0{,}1$ einen gut konstanten Wert von K liefert, eine auffällige Diskrepanz besteht zwischen dieser Konstanten und dem Wert, der aus (III′) folgt, wenn man für α elektrometrisch ermittelte Werte der Wasserstoffionenkonzentrationen einsetzt (siehe Schreiner [92], S. 199, dort auch weitere Lit.). Nach der zweiten Methode ergibt sich K um 33 Proz. größer als nach der ersten.

Bei starken Elektrolyten wird aus experimentellen Gründen die Entscheidung der Gültigkeit von (III′) heikler; hier nähert sich, nach jeder der verfügbaren Methoden, bei den großen Verdünnungen der Wert von α schon ziemlich seinem Grenzwerte 1. In diesem Falle wird aber der Einfluß eines Fehlers in α auf den Wert von K unverhältnismäßig groß; Ostwald [84] zeigt zum Beispiel, daß bei $\alpha = 0{,}9$ ein relativer Fehler dieses Wertes von 1 Proz. einen Fehler von 11 Proz. im Werte von K hervorruft. Fragt man nach der günstigsten Methode zur Bestimmung von α bei starken Elektrolyten, so zeigt sich die genaueste der osmotischen Methoden, die der Gefrierpunktsbestimmung, nach Drucker [24], S. 7 ff., als wenig geeignet. Die allgemein verwendbare Leitfähigkeitsmethode wird auch um so empfindlicher gegen Meßfehler, je näher die Werte von μ_v an μ_∞ liegen; in diesen Fällen ist noch die Ermittlung des konstanten Wertes μ_∞ wegen seines großen Einflusses auf den Wert von K von besonderer Wichtigkeit. Sie ist neuerdings von Washburn [103], R. Lorenz [61] und Walden [101] eingehend diskutiert worden. Ohne weitere Einzelheiten wird es hiermit schon klar genug, daß eine sichere Entscheidung über die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes bei starken Elektrolyten nicht leicht zu treffen ist. Aus den ersten Berechnungen zuverlässigen Materials ging aber schon deutlich hervor, daß hier die nach (III″) berechnete Größe K keine Konstante ist, wenn man bis zu einer molaren Konzentration $c = 0{,}1$ des starken Elektrolyten geht. K zeigt vielmehr einen Gang, der als die charakteristischste Anomalie der starken Elektrolyte bekannt ist: es nimmt mit steigender Konzentration c zu. Mit anderen Worten: um ein konstantes K zu erhalten, das dem bei höchsten Verdünnungen erhaltenen entspricht, müßte man in (III) an Stelle der Werte $c' = c \cdot \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ stets mit steigendem c kleinere Werte einsetzen. Fragt man nach dem Vergleich der besten experimentellen Daten mit dem Gesetz, so muß man bei einer Anzahl stark dissoziierender Stoffe in beschränktem Konzentrations-

intervall eine gewisse Anwendbarkeit der Formel (III) usw. anerkennen, vgl. hierzu Washburn [103] und besonders Drucker [25] S. 382 [1]. Bei überwiegend mehr Stoffen und zur Beherrschung des hier zu betrachtenden größeren Konzentrationsbereiches bis etwa $c = 0{,}1$ ist man aber zur Darstellung des Zusammenhangs zwischen α bzw. $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ und c auf anders gebaute Formeln angewiesen, die alle einen mehr oder weniger empirischen Charakter haben. Eine Anzahl dieser Formeln geht für den Grenzfall sehr geringer Konzentration c nicht in die Form des Massenwirkungsgesetzes über, siehe z. B. Noyes [78], S. 481, [74], [75]. Hierher gehört auch die wichtige von Ostwald [82] entdeckte sogenannte „Valenzregel", die zunächst besonders von Walden [99] geprüft wurde; Bredig hat ihr [15] die Form gegeben: $\mu_v = \mu_\infty - d_v$; hierin ist d_v bei gegebenem v für stark dissoziierende Salze gleichen Valenztyps gleich; μ_v und μ_∞ sind Werte der äquivalenten Leitfähigkeit. d_v ist nun von v abhängig; dieser Gang ist aber bei verschiedenen Valenztypen sehr verschieden, indem bei gleichem c näherungsweise gilt $d_v = n_1 \cdot n_2 \cdot C$, wo C eine Konstante ist und n_1 und n_2 die Valenzen der Ionen eines binären Salzes sind. Diese Regel, der eine theoretische Begründung noch fehlt, hat sich außer für die chemisch wichtige Basizitätsbestimmung von Säuren auch für manche andere Aufgaben (s. z. B. Bjerrum [8], S. 22 ff.) als recht nützlich erwiesen; Walden ist es gelungen [101], sie auch auf eine Anzahl nichtwässeriger Lösungsmittel auszudehnen und damit eine auffallende Gleichartigkeit des Verdünnungseinflusses auf die Leitfähigkeit starker Elektrolyte nachzuweisen. Andere der vielen vorgeschlagenen Formeln gehen für den Grenzfall $c = 0$ in die Formel (III') über; eine auf einwandfreier physikalischer Grundlage mögliche Begründung von derselben Allgemeinheit, wie sie die besprochene Anomalie zeigt, ist aber wohl für keine vorhanden. Physikalisch begründeten Erklärungsversuchen, wie z. B. dem von Walden [100], fehlt andererseits bis jetzt die Möglichkeit einer exakten quantitativen Behandlung. Einen Überblick über die zahlreichen Versuche, das Problem des Verdünnungsgesetzes der starken Elektrolyte zu lösen, findet man außer bei

1) Hier wird auch betont, daß die Anwendbarkeit der klassischen Vorstellungen gesteigert werden kann durch passende Erweiterungen der Annahmen über die Ionenkonstitution; solche spezielle Annahmen wären für jedes Ion besonders zu bilden. Die später öfters zu erwähnende Gemeinschaftlichkeit der Abweichungen vom Verdünnungsgesetz sprechen aber gegen diese Versuche.

Drucker [24], bei Wegscheider [104], Partington [86], Kraus und Bray [52], Mit welch verschiedenen Mitteln dies noch versucht wurde, können z. B. die Arbeiten von Kendall [50], Szyszkowski [98], Georgievics [29] zeigen, auch eine Stelle bei Fredenhagen [28].

Wichtig ist für die Beurteilung der Allgemeinheit der Erscheinung besonders die Frage, ob sich in dem Verhalten gegenüber dem Verdünnungsgesetz zwischen den so ausgesprochen normalen schwachen und den anomalen starken Elektrolyten ein Übergang auffinden läßt bzw. von welchem Umstand eine sicher feststellbare Inkonstanz des K der Formeln (III) abhängt. Arrhenius [4] äußerte wohl zuerst einen hierauf hinweisenden Gedanken, nämlich, daß die Dissoziation einer schwachen Säure durch Zusatz eines stark dissoziierenden Salzes vermehrt würde, in anderen Worten, daß der Wert der Dissoziationskonstanten K eines Elektrolyten durch Erhöhung der Gesamtionenkonzentration der Lösung vergrößert würde. In einer ein großes Material verwertenden Studie ist später Wegscheider [104] zu dem Ergebnis gekommen, daß ein Übergang von den schwachen zu den starken Elektrolyten wohl zu konstatieren sei; für Elektrolyte sehr verschiedener Stärke, sowohl bei schwachen wie bei mittelstarken und einigen starken ist die Totalionenkonzentration von etwa 0,03 Mol pro Liter die obere Grenze für die Konstanz von K und hiermit für die strenge Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes; er zieht hieraus den Schluß, daß dieses gleichmäßige Verhalten der vielen untersuchten Elektrolyte sehr verschiedener Stärke nur darin begründet sein könne, daß die Abweichungen bei höherer Gesamtionenkonzentration von der allen Ionen — ungeachtet ihrer völligen chemischen Verschiedenheit — gemeinschaftlichen Eigenschaft herrühre, nämlich von ihrer elektrischen Ladung. Einige der in der oben genannten Literatur vorgeschlagenen Formeln suchen diesem Umstand auch Rechnung zu tragen.

Andere homogene Gleichgewichte. Die bisher verfügbaren Grundlagen zu ihrer Berechnnng sind besonders in mehreren Arbeiten von Arrhenius [1], [3] entwickelt. Das Ergebnis sind Rechnungsmethoden, deren Resultate befriedigend mit der Erfahrung übereinstimmen. Doch haben diese Methoden den Charakter von Näherungsrechnungen. $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ wird als Maß der Ionenkonzentration gebraucht; besonders aber wird auf die Einführung eines speziellen Gesetzes

für das Dissoziationsgleichgewicht der starken Elektrolyte verzichtet, nur eine annähernde Gleichartigkeit dieses Gesetzes bei gleichgebauten Stoffen und geringe Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades werden vorausgesetzt. Dabei wird aber die Vorstellung beibehalten, daß der Vorgang prinzipiell nicht verschieden ist von dem durch die Bewährung der Formeln (III) bei schwachen Elektrolyten als erwiesen anzusehenden Vorgang der teilweisen Spaltung des Neutralmoleküls in seine Ionen. Die Verschiebungen im Dissoziationsgleichgewicht schwacher Elektrolyte durch den Zusatz ionengleicher oder ionenfremder starker sind also qualitativ gleich den durch Zusatz solcher Elektrolyte bedingten Veränderungen, die mit dem Massenwirkungsgesetz streng berechnet werden können: ionengleicher Zusatz drängt die Dissoziation stets zurück; ionenfremder erhöht sie. Die Ursache speziell dieser Erhöhung ist nach dieser Auffassung in dem chemischen Umsatz zu suchen, der in der Bildung neu möglich gewordener Arten von Neutralmolekülen besteht. Dieser Fall spielt eine gewisse Rolle in der Theorie einer der wichtigsten analytisch-chemischen Methoden, der alkali- und azidimetrischen Titrierungen. Die Deutung des experimentellen Materials in diesem allerdings etwas verwickelten Gebiet bietet den oben erwähnten Rechnungsmethoden eine Reihe von Schwierigkeiten, deren prägnanteste in der Bjerrumschen Monographie [11], S. 35ff. behandelt sind. Andere und erst neuerdings bekannt gewordene Anomalien auf diesem Gebiet hat Michaelis [69] gefunden.

b) Heterogene Gleichgewichte. (Gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten.)

§ 6. Es ist zu bemerken, daß man hier Prüfungen auf Anomalien nur bei Ionen schwerlöslicher Elektrolyte vornehmen kann, da nur bei ihnen die gesättigten Lösungen eine Konzentration haben, die im zulässigen Gebiete liegt (s. § 2, Schluß).

Bei Gültigkeit der Gasgesetze ruft der Zusatz eines ionengleichen Elektrolyten stets eine Löslichkeitsverminderung des zu untersuchenden Elektrolyten hervor. In (III) muß, solange festes Salz in Berührung mit der Lösung ist, c_0 konstant bleiben, analog dem Dampfdruck einer Flüssigkeit. So wird (III) zu:

$$c' \cdot c'' = c_0 \cdot K = \text{konst.} \tag{IV}$$

Kann man c', c'', c_0 unabhängig bestimmen, so muß, z. B. für alle Variationen des c'' durch entsprechenden ionengleichen Zusatz, gelten: a) $c' \cdot c''$, das Ionen- oder Löslichkeitsprodukt, bleibt konstant, b) c_0

ebenso, und zwar unbeeinflußt durch die Anwesenheit anderer chemisch indifferenter Moleküle und Ionen (nach Analogie des Daltonschen Gasgesetzes). Diese Überlegung kann auch über verwickeltere Fälle orientieren, ihre Fruchtbarkeit für die moderne Auffassung der chemisch-analytischen Methoden ist bekannt. Und doch treten bei schärferer quantitativer Durcharbeitung deutliche Anomalien auf. Die nötigen Untersuchungen sind in keiner Hinsicht einfach; auch hier wird $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ als genaues Maß der Ionenkonzentration gebraucht. Es fand so Arrhenius [4], später Stieglitz [97] u. a. eine sehr deutliche Inkonstanz von c_0, das mit zunehmender Konzentration des zugesetzten gleichionigen Elektrolyten recht stark abnimmt. Ausgedehnte Arbeiten amerikanischer Forscher [77], [40] u. a. ergaben, daß auch das Produkt $c' \cdot c''$ nicht konstant bleibt und mit der Konzentration des gleichionigen Zusatzes langsam, aber stetig wächst, also sogar eine entgegengesetzt gerichtete Änderung als c_0 erleidet (s. z. B. die Tafeln in [77], S. 1676!). Bemerkenswert ist hieran, 1. daß diese Abweichungen als einfache Funktionen der Totalionenkonzentration dargestellt werden können; 2. daß beide Tatsachen ein Wachsen der Gleichgewichtskonstante K mit steigender Ionenkonzentration zur Folge haben, was schon in § 5 als charakteristische Anomalie der starken Elektrolyte bezeichnet wurde. Beide Punkte sprechen für die Allgemeinheit der Erscheinung; für ihre Abhängigkeit von den elektrischen charakteristischen Größen der Lösungen spricht noch speziell die Tatsache, daß auch qualitativ nicht annähernd zu erklärende Anomalien dann auftreten, wenn Ionen höherer Valenz ins Spiel kommen. So kommt es vor, daß beim Typus $K^{\cdot\cdot}A'_2$ der Zusatz des gleichen einwertigen Anions die Löslichkeit in etwa zu erwartender Weise herabsetzt, daß aber der Zusatz des zweiwertigen Kations die Löslichkeit kaum erniedrigt, ja sogar häufig immerhin deutlich erhöht; Beispiele hierfür finden sich besonders in der Arbeit von Harkins [40].

Der Zusatz eines ionenfremden Elektrolyten muß, wenn die klassischen Ansichten zutreffen, wie bei den homogenen Ionengleichgewichten, wirken durch die Auslösung eines chemischen Umsatzes, der Ionen der ursprünglichen gesättigten Lösung verbraucht und daher die Löslichkeit des schwerlöslichen Elektrolyten erhöht. Berechnet man hier nach ähnlichen Methoden wie oben das Produkt $c' \cdot c''$, so zeigt es die gleiche Anomalie wie bei ionengleichem Zusatz, es steigt mit der Konzentration des Zusatzes langsam an; hierfür liegen mehrere Beispiele in der Literatur vor.

Einen thermodynamisch begründeten Weg zur Auffassung dieser Anomalien hat Brönsted [20] gezeigt. Seine Resultate sind aber gerade im Lichte der neueren Auffassung besonders anschaulich zu deuten, wie er selbst hervorhebt; deshalb sollen sie erst später behandelt werden, wenn sie auch von der hier gewählten speziellen Fassung unabhängig sind.

c) Messungen der freien Energie (Affinität).

§ 7. Umwandlungsaffinitäten aus Löslichkeitsbestimmungen. Der einfachste Fall wäre hier die Affinität einer Umwandlung der einen festen Modifikation eines Elektrolyten in eine andere, wenn deren Lösungen in beiden Fällen die gleichen Bestandteile enthalten; dies ist z. B. der Fall bei $CaCO_3$ mit seinen Modifikationen Calcit und Arongonit; diese Umwandlungsaffinität ist nach den Gasgesetzen bestimmt durch das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der zwei Modifikationen. Allerdings ist gerade hier ein sicherer Wert der Affinität A aus anderen Methoden, die auf den klassischen Anschauungen beruhen, nicht bekannt. Ob die gefundenen Löslichkeitsprodukte den richtigen Wert für A ergeben, läßt sich hier also nicht streng entscheiden. — Einen anderen Fall, wo A zuverlässig aus unabhängigen Methoden bekannt war und der prinzipiell wichtige neue Aufschlüsse geliefert hat, verdankt man Brönsted [17]. Es handelt sich um die Umwandlung, die das eine der beiden optisch-aktiven Kaliumtartrate überführt in das Racemat, d. h. in das Salz, das in fester Form eine die beiden aktiven Salze enthaltende Additionsverbindung darstellt, in Lösung aber in seine Bestandteile, d. h. hier in die entsprechenden Ionen, zerfällt. Die Gesamtkonzentration an $K^{\cdot}$-Ionen der gesättigten Lösung des Razemats ist gleich der doppelten Löslichkeit eines seiner gleichbeteiligten aktiven Bestandteile; das Verhältnis dieser „Partiallöslichkeit" des einen aktiven Salzes über dem Razemat zur Löslichkeit desselben Salzes über ihm selbst als fester Phase bestimmt die Größe A, wenn die Gasgesetze gelten sollen. Brönsted fand nun erst dann einfache und zur Berechnung geeignete Verhältnisse, als er die Löslichkeiten der beiden festen Stoffe in genügend konzentrierter Kaliumchloridlösung verglich. Für den wesentlich bestimmenden Quotienten der analytisch bestimmten Löslichkeiten fand sich in diesen Lösungen, deren KCl-Konzentration im Vergleich zu der Sättigungskonzentration der schwerlöslichen Salze sehr groß war, ein konstanter, d. h. von der KCl-Konzentration unabhängiger Wert, der eine Größe der Affinität

ergab, die mit der auf dem anderen elektrometrischen Wege erhaltenen sehr gut übereinstimmte. Dies bedeutet folgendes: der Quotient der Löslichkeiten dieser stark dissoziierten Salze in reinem Wasser liefert einen unrichtigen Wert für die Affinität; eine Anwendung der Gasgesetze ist also hier nicht zulässig; wählen wir aber als Lösungsmittel eine Flüssigkeit so hoher Ionenkonzentration, daß man die Gesamtionenkonzentrationen zweier zu vergleichender gesättigter Lösungen unbedenklich als gleich bezeichnen kann, so verschwindet diese Anomalie. Dies stimmt vorzüglich zu allem bisher über das Auftreten der Anomalien Gesagten: Die Größe der Abweichungen im chemischen Verhalten der Ionen soll charakterisiert sein durch die Gesamtionenkonzentration; ist diese in den zwei gesättigten Lösungen praktisch gleich, so werden in beiden Fällen auch die Abweichungen praktisch gleich sein und der Quotient der Löslichkeiten wird zu einem konstanten und dem für ideale verdünnte Lösungen gültigen Wert. Brönsted hat ein weiteres Beispiel hierfür beigebracht und die Affinität der Umwandlung des komplexen Dinitrotetrammin-kobaltinitrats, das in zwei Modifikationen auftritt, berechnet [18]. Er verwandte sowohl ionengleiche, als auch ionenfremde Lösungsmittel; die Werte für A aus den Löslichkeiten in diesen sechs verschiedenen Mitteln stimmen sehr gut überein. Der Gebrauch solcher Lösungsmittel, die selbst konzentrierte Ionenlösungen sind, hat sich auch sonst als äußerst aufschlußreich erwiesen.

Die EMK. von Konzentrationsketten. Die Anwendung der Gasgesetze auf die Ionen führte Nernst zu der bekannten Formel (für konst. Temperatur)

$$E = k \cdot ln \frac{c_1'}{c_2'}. \tag{V}$$

Hier sind c_1' und c_2' die Ionenkonzentrationen in den beiden Lösungen des gleichen Elektrolyten; k ist eine Konstante und E bedeutet das reine Elektrodenpotential der Kette, das ein Maß der freien Energie des Vorgangs ist, der ein Mol Ionen aus der Lösung mit der Ionenkonzentration c_1' in eine Lösung mit c_2' überführt. Seine experimentelle Ermittlung ist nicht leicht und kann nur dann als einwandfrei gelten, wenn die im Bau solcher Ketten unvermeidlichen Diffusionspotentiale genau eliminiert werden können. Bjerrum, der diese schwierige Elimination besonders sorgfältig auszuführen bemüht war, fand eine deutliche Diskrepanz zwischen E und dem Wert $k \cdot ln \frac{c_1'}{c_2'}$, wenn für c_1' und c_2' die

Werte $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ gesetzt wurden [10]. Später (§ 14) werden wir noch näher auf die zahlreichen Messungen an Konzentrationsketten starker Elektrolyte zurückkommen, die in amerikanischen Laboratorien ausgeführt wurden (s. dort auch die einschlägige Literatur). Bei allen untersuchten Stoffen ergaben sich schon bei sehr mäßigen Konzentrationen Abweichungen zwischen E und $k \cdot ln \frac{c_1'}{c_2'}$, wenn c_1' und c_2' wieder durch $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ gemessen wurden. Diese Abweichungen sind abhängig von der Ionenkonzentration und um so beträchtlicher, je größer der Unterschied zwischen c_1' und c_2' ist. Bei verdünnten Lösungen ist der Sinn der Abweichungen der, daß sich mit dem Wert $k \cdot ln \frac{c_1'}{c_2'}$ zu hohe Werte von E ergeben, wenn $c_1' > c_2'$; um die beobachteten Werte von E zu erhalten, müßte man also in (V) an Stelle der c'-Werte andere, mit steigender Ionenkonzentration immer kleinere Werte einsetzen — genau wie dies in (III) nötig wäre, um Konstanz des K zu erhalten (s. § 5 und 6!). Man kann aus den gemessenen Werten von E auch eine Skala dieser korrigierten Werte aufstellen und nennt sie die „Aktivitäten der Ionen". Würden die Ionen den Gasgesetzen folgen, so wären ihre Aktivitäten streng proportional ihren Konzentrationen $c \cdot \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, sie müßten — als Eigenschaft eines Moles des Elektrolyten — mit c entsprechend variieren; nach den oben skizzierten Ergebnissen ist das aber bei verdünnten wässerigen Lösungen nicht der Fall. Ähnliche Resultate erhielten andere Forscher, denen die Berechnung der Ionenaktivitäten aus Gefrierpunktsbestimmungen gelang (s. S. 178). Brönsted [18] [19] hat hier einen ähnlichen Grenzfall wie oben (S. 150) aufgefunden; er verwendete als Lösungsmittel nicht reines Wasser, sondern konzentrierte Ionenlösungen und machte die Totalsalzkonzentration (z. B. von der Größe $c = 2{,}0$) für beide Lösungen gleich; die verschiedenen Partialkonzentrationen c_1 und c_2 des als „gelöster Stoff" fungierenden Salzes, welches das elektromotorisch wirksame Ion enthielt, waren klein gegen die Totalkonzentration. E ließ sich in weiten Grenzen nach den Gasgesetzen aus $\frac{c_1}{c_2}$ in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen berechnen. In den sonst untersuchten Ketten wich die Aktivität der Ionen um so mehr von ihrer Konzentration ab, je verschiedener die

Totalionenkonzentrationen der wirksamen Lösungen waren; hier sind diese praktisch gleich und der Quotient der Aktivitäten wird mit $\frac{c_1}{c_2}$ identisch. Ein technischer Vorzug dieser Ketten liegt in dem sehr kleinen Diffusionspotential; eine besondere Wichtigkeit für die neue Ansicht haben sie, weil sich hier E am besten aus den Bruttokonzentrationen c des wirksamen Salzes berechnet, ohne Rücksicht auf den Wert der Brüche $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Ergebnis der §§ 4—7 ein durchaus gemeinsames ist für chemisch sehr verschiedene Ionen. Ihre Abweichungen von den Gasgesetzen erscheinen als Funktionen der Totalionenkonzentration. Diese Gemeinsamkeit spricht gegen Erklärungsversuche mit speziellen Hilfsannahmen (Komplexbildung usw.); sie weist, im Verein mit der manchmal beobachteten besonderen Rolle von Ionen höherer Valenz auf die mögliche Herkunft dieser „Anomalien" aus den allen Ionen gemeinschaftlichen elektrischen Ladungen hin.

3. Abschnitt. Eigenschaften erster Art bei starken Elektrolyten.

a) Aktivität von Ionen in Lösungsmitteln, die selbst konzentrierte Ionenlösungen sind.

§ 8. Im letzten Teil von § 7 sind die Untersuchungen Brönsteds an Konzentrationsketten erwähnt; für ihre Erwähnung in diesem 3. Abschnitt ist der Umstand maßgebend, daß er Anwendbarkeit der Gasgesetze, d. h. der Formel (V) fand, wenn er die Bruttokonzentrationen des Salzes einsetzte, welches das wirksame Ion enthielt. In [18] mißt er z. B. die Kette:

$$Cd \text{ Amalg.} \left| \begin{array}{l} CdSO_4 \ (c_1) \\ MgSO_4 \ (2-c_1) \end{array} \right| \begin{array}{l} CdSO_4 \ (c_2) \\ MgSO_4 \ (2-c_2) \end{array} \left| \ Cd \text{ Amalg.} \right.$$

Hier variiert c_1 von $^1/_{10}$ bis $^1/_{320}$, c_2 von $^1/_{20}$ bis $^1/_{640}$; stets ist E durch $k \cdot ln \frac{c_1}{c_2}$ gut gegeben, ohne Rücksicht auf die Werte der Brüche $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$; d. h. die Aktivität des $Cd^{\cdot\cdot}$-Ions ist in diesen Fällen von $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ unabhängig und einfach proportional der jeweiligen Bruttokonzentration c des Elektrolyten. In einer zweiten Arbeit [19] mißt

Brönsted noch eine Anzahl ähnlicher Ketten und stellt auch bei der ziemlich geringen Totalsalzkonzentration 0,1 eine annähernde Brauchbarkeit seiner einfachen Rechnungsart fest. Die Aktivität ist sicher eine Ioneneigenschaft; ihre Unabhängigkeit von α in diesen Fällen macht sie nach der oben (§ 2) gegebenen Erläuterung zu einer Eigenschaft erster Art starker Elektrolyte.

b) Optische Eigenschaften.

§ 9. Es gibt eine Reihe von stark gefärbten Lösungen starker Elektrolyte. Ostwald [83] hat den Beweis dafür erbracht, daß die optische Absorption in solchen verdünnten Salzlösungen additiven Charakter besitzt und die Zuteilung einer spezifischen Absorption oder Farbe an jedes Ion folglich zu Recht besteht. Schon bei älteren Untersuchungen, über die Kayser [49] und Rudorf [89] berichtet haben, zeigte es sich, daß bei manchen gefärbten Elektrolyten eine auffallende Konstanz der optischen Absorption pro Mol besteht, wenn auch c, und damit $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ in weiten Grenzen schwankt. Besonders zahlreiche Fälle hat später Hantzsch für eine solche Konstanz in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen beigebracht [39]. Wegen der Abhängigkeit der Refraktion von der Absorption stimmt mit diesen Befunden gut, daß nach Heydweiller [45], S. 519, auch das Refraktionsäquivalent vieler gelöster Neutralsalze die gleiche Konstanz zeigt. Auf die Bedeutung dieser optischen „Anomalie“ hat, etwa gleichzeitig mit Hantzsch, Bjerrum in der dänischen Publikation seiner „Studien über Chromichlorid“ [8], S. 25ff., hingewiesen. Es erscheint die elektrolytische Dissoziation als ein Vorgang, der in seiner optischen Indifferenz einen ausgesprochenen Gegensatz zeigt zu den gewöhnlichen chemischen Prozessen [1]). Eine Verallgemeinerung dieses Resultats auf Fälle, wo dies zunächst nicht zu stimmen schien, gelang durch die Annahme, daß in solchen Fällen außer dem elektrolytischen Dissoziationsprozeß ein gewöhnlicher chemischer Vorgang stattfindet, im einfachsten Falle also eine Umlagerung im Bau eines Moleküls oder Komplexes. Auch hierfür hat Hantzsch eine Fülle experimentellen Beweismaterials beibringen können. Näheres und Literatur sind in der Monographie von Lifschitz [57] und in dem Vortrag von Schaefer [90] zu finden. Bjerrum glaubt [11], S. 61, die Unveränderlichkeit der Farbe streng nur für die starken Elektrolyte be-

1) Vgl. hierzu die Bemerkungen von Nernst in der Diskussion des Vortrags von Hantzsch (Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 490, 1912).

ansprucheu zu können und brachte schon früh diese merkwürdige Erscheinung in Beziehung zu der Gleichförmigkeit des Verdünnungseinflusses auf die Äquivalentleitfähigkeit der starken Elektrolyte, wie sie in der Ostwald-Waldenschen Regel zum Ausdruck kommt ([8], S. 26 ff.) Bleibt man bei der Ansicht, daß die Farbe der Lösung starker Elektrolyte eine Ioneneigenschaft ist — was aus manchen Gründen sehr wahrscheinlich ist — so ist also die optische Absorption als eine Eigenschaft erster Art der starken Elektrolyte gekennzeichnet, die einer möglichst peinlichen Prüfung durch die neuerdings bekannt gewordenen Präzisionsmethoden der Lichtabsorptionsmessung in Lösungen [38] wert wäre.

c) Katalytische Eigenschaften.

§ 10. Sie sind nur bei wenig Ionenarten bekannt und außerdem erlauben die Geschwindigkeiten der durch Ionen beschleunigten chemischen Reaktionen nur selten eine exakte und genügend bequeme Messung. Von den hierhergehörigen Ionen spielt bei weitem die wichtigste Rolle das Wasserstoffion. Schon sehr früh war die Tatsache bekannt, daß einige chemische Reaktionen durch alle Säuren, wenn auch in recht verschiedenem Maße, beschleunigt werden. Nach der Aufstellung der Hypothese von den freien Ionen mußte man sagen, daß das allen gelösten Säuren Gemeinsame das freie Wasserstoffion sei und die Auffassung der „Säurekatalysen" als „Wasserstoffionkatalysen" wurde allgemein. Die Zahl der katalysierenden Ionen umfaßt außerdem etwa noch das $(OH)'$-, J'-, $(CN)'$-Ion und einige Metallionen [1]).

Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit dient nach den Lehren der chemischen Kinetik die Geschwindigkeitskonstante k; von ihr wäre Proportionalität mit der Konzentration des wirksamen Ions zu erwarten, also die Beziehung:

$$k = A \cdot c \cdot \alpha \quad \text{oder} \quad \frac{k}{c} = A \cdot \alpha; \tag{VI}$$

α kann bei H-Ionenkatalysen außer durch die Leitfähigkeitsmethode und die osmotischen Methoden auch durch die Messung von Gasketten und aus der Farbtiefe von Indikatoren bestimmt werden. Die experimentellen Untersuchungen ergaben die von (VI) geforderte Proportionalität nur bei sehr verdünnten Säurelösungen [85]. Geht man zu

1) Hier sind die Fälle der sog. „Kationkatalyse" gemeint (z. B. [47]), die aber schon der Größenordnung nach von der $H^{\cdot}$-Ionenkatalyse verschieden sind; die auf dem Übergang eines Metallions von einer Valenzstufe in eine andere beruhenden Reaktionsbeschleunigungen gehören nicht hierher.

größeren $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen über, so steigt die katalytische Wirkung rascher; besonders deutlich ist die Erscheinung bei starken Elektrolyten. Einen ähnlichen Überschuß zeigt die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit, wenn man bei einer schwachen Säure, deren Dissoziation durch ionengleichen Zusatz zurückdrängt (Neutralsalzwirkung bei schwachen Säuren). Die beide Erscheinungen erklärende Ansicht von Arrhenius [2], das Neutralmolekül der Säuren zeige auch katalytische Wirksamkeit, bedeutet zwar die Aufgabe der einleuchtenden und in der spezifischen Natur der Ionen begründeten Auffassung der fraglichen Vorgänge als „Ionenkatalysen"; sie gewann aber an Sicherheit, als man fand, daß auch dann noch eine merkliche Katalyse stattfindet, wenn durch reichlichen Zusatz von stark dissoziiertem Salz die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration einer schwachen oder mittelstarken Säure auf einen verschwindenden Wert hätte herabgedrückt sein müssen. Da das Salz allein nicht katalysiert, kann also scheinbar nur das Neutralmolekül der Säure diese „Restwirkung" ausüben. Goldschmidt [33] und Snethlage [94, 95] haben eine einfache Berechnungsweise für diese Fälle angegeben und ihre Brauchbarkeit für wässerige und alkoholische Lösungen erwiesen; hiernach wird die Gesamtwirkung einer Säure aus zwei Summanden zusammengesetzt gedacht: der erste ist das Maß der katalytischen Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, der zweite das Maß der Wirkung der Konzentration der undissoziierten Säuremoleküle. Es wird also eine gegenüber (VI) erweiterte Formel benutzt von der Gestalt:

$$k = A_{H^{\cdot}} \cdot c \cdot \alpha + A_{N} \cdot c \cdot (1 - \alpha), \qquad \text{(VI')}$$

wo $A_{H^{\cdot}}$ und A_N Konstanten der betreffenden Säure sind. Bei der Anwendung der Formel zur Berechnung des Überschusses, der bei Verwendung der Säure allein auftritt, wurde α durch $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ gemessen. Die relative Größe des Zusatzgliedes in (VI') wird charakterisiert durch den Wert des Quotienten $\frac{A_N}{A_{H^{\cdot}}}$; Snethlage fand ([95], S. 254f.), daß er für die verschiedenen Säuren sehr verschieden ist, und zwar ist er bei schwachen Säuren sehr klein; je stärkere Säuren man wählt, desto größere Werte nimmt er an. Für die typische starke Säure HCl (in methylalkoholischer Lösung) fand Snethlage etwa für den Konzentrationsbereich $c = 0{,}01$ bis $c \doteq 0{,}1$ Resultate, die nach (VI') berechnet, für $\frac{A_N}{A_{H^{\cdot}}}$ den Wert 1 ergaben ([96], S. 5). Setzt man hiernach $A_N = A_{H^{\cdot}} = A$ in (VI') ein, so wird daraus

$$k = A \cdot c\,(\alpha + 1 - \alpha) = A \cdot c \quad \text{oder} \quad \frac{k}{c} = A, \tag{VII}$$

d. h. in ausgesprochenstem Gegensatz zu (VI): die von einem Mol der Säure ausgeübte katalytische Wirksamkeit ist konstant, d. h. unabhängig von c und hiermit auch von $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Bleibt man bei der Auffassung der Vorgänge als Ionenkatalysen, so ist also — im zugehörigen Konzentrationsintervall — die katalytische Wirkung hier eine Eigenschaft erster Art der Säure. Diese — zunächst vielleicht auffällige — Erscheinung, steht nun nicht vereinzelt da, sie ist bei Katalysen mit starken Elektrolyten schon früh bemerkt worden. Snethlage hat im Interesse gewisser theoretischer Überlegungen das wichtigste bis 1915 vorliegende Material zusammengestellt ([96], S. 7ff., 43, 142ff., 146ff., 187ff.). Seitdem haben z. B. Goldschmidt und Braanaas [37] weitere Beispiele dieser Eigenschaft beigebracht. Ausnahmen fehlen zwar nicht (s. z. B. [48] und [36], auch [46], worin Holmberg für *NaJ* sogar das Massenwirkungsgesetz erfüllt fand, wenn er (VI) als gültig annahm), trotzdem muß man ihr im entsprechenden Konzentrationsbereich eine gewisse Allgemeinheit zuerkennen, die in ihrer Bedeutung von Snethlage besonders hervorgehoben wurde. Geht man über das einschlägige Konzentrationsintervall hinaus, so zeigt sich eine neue Erscheinung (extrakatalytische Wirkung), nämlich ein sehr ausgesprochener Überschuß über die aus (VII) errechnete Wirkung. Eine ähnliche Wirkung tritt auch bei Zusatz stark dissoziierter Neutralsalze auf und ist in dieser Form als Neutralsalzwirkung an starken Säuren bekannt.

Eine Anzahl weiterer Eigenschaften erster Art an starken Elektrolyten ist von Snethlage aufgeführt ([96], S. 147ff.), interessant ist hiervon besonders die weitgehende Unabhängigkeit der Neutralisationswärme starker Basen von der Konzentration, die schon Lewis [54a] 1909 als Schwierigkeit der klassischen Theorie empfand. —

II. Teil. Die Hypothese von der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte und der Wirksamkeit elektrischer Kräfte zwischen den Ionen.

I. Abschnitt. Allgemeines.

§ 11. Geschichtliches. Die im I. Teil gegebene Auswahl der wichtigsten Anomalien starker Elektrolyte wird es verständlich erscheinen lassen, daß schon häufig besondere Ansichten über den Mole-

kularzustand ihrer Lösungen aufgestellt wurden. Diese Tatsachen — die leicht noch vermehrt werden könnten — legen jedenfalls die Vermutung nahe, daß die starken Elektrolyte eine Stoffgruppe sind, die sich von der anderen großen Gruppe, den schwachen, deutlich abhebt und ihrerseits gemeinschaftliche Besonderheiten aufweist. Den Übergang bildet eine ziemlich kleine Gruppe, die mittelstarken Elektrolyte, die meist der organischen Chemie angehören, wo man durch die reiche Möglichkeit chemischer Substitution den sauren bzw. basischen Charakter von Radikalen planmäßig verändern kann. Die für alle Elektrolyte 1907 von Sutherland [97a] ausgesprochene Hypothese vollständiger Dissoziation kommt hier nicht in Frage, da sie dem geschilderten Sachverhalt nicht Rechnung trägt. In der jetzt aktuellen Beschränkung auf starke Elektrolyte hat zuerst die im Titel des II. Teiles gekennzeichnete Hypothese Bjerrum 1909 [9] klar entwickelt, ohne damals schon quantitative Beweise bringen zu können. Unabhängig wurden später einzelne Probleme aus gleichen Voraussetzungen von Milner [70] und Hertz [44] angegriffen. 1916 gab Bjerrum die erste zusammenfassende Darstellung seiner Ansichten [12], die 1918 deutsch erschien. Im gleichen Jahr veröffentlichte Milner eine weitere Arbeit [71] und Ghosh mehrere theoretische Untersuchungen [31].

Allgemeine Begründung der Hypothese. Was den ersten Leitgedanken der neuen Ansicht betrifft, die praktisch konstante und vollständige Dissoziation starker Elektrolyte, so ist dieser besonders nahegelegt durch die Existenz der in § 10 zum Teil geschilderten Eigenschaften erster Art, wenn man sie als Ioneneigenschaften auffaßt.

Die frühere Ansicht sucht diese Eigenschaften zu erklären, indem sie dem undissoziierten Molekül die fragliche Eigenschaft in gleicher Intensität zuschreibt wie dem wirksamen Ion; eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts kann dann keine Änderung in der auf 1 Mol gelöster Substanz bezogenen Intensität der Eigenschaft hervorbringen. Diese Auffassung wurde zur Erklärung der optischen und katalytischen Anomalien (s. o.) bisher angenommen. Immerhin kann man sagen, daß diese Ansicht einen Charakter trägt, der dem der Lehre von den freien Ionen nicht gut entspricht. Für die optischen Eigenschaften haben dies außer Bjerrum [9] z. B. Noyes [73a] und Lewis [54a] ausgesprochen. — Aus den optischen Eigenschaften hat schon früh Bjerrum [9] auf vollständige Dissoziation der starken Elektrolyte geschlossen und daß die katalytischen Anomalien den Anlaß geben wenigstens zu einer klaren Alternative über den Zustand gelöster starker Elektrolyte.

hat Snethlage an dem Beispiel (s. § 10) der Katalyse durch *HCl* gezeigt [96]. Die Wirkung eines Mols *HCl* bleibt gleich, ob es auf Grund der Werte $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ bei $c = 0{,}1$ zu etwa 60 Proz. dissoziiert sein müßte oder ob bei $c = 0{,}01$ zu 80 Proz. Dies legt nach Snethlage die Vermutung nahe, daß auch der Molekularzustand der Säure bei den verschiedenen Konzentrationen der gleiche sei, was allerdings in verschiedener Weise der Fall sein kann. Bleibt man auf dem Boden der oben bei Gleichung (VI′) erwähnten Auffassung, daß auch die Neutralmoleküle der Säure katalysieren können, so ist Konstanz des Molekularzustandes gegeben, wenn entweder in der Lösung stets nur Ionen vorhanden sind, oder nur Neutralmoleküle. (Eine dritte prinzipiell vorhandene Möglichkeit gleichen Molekularzustandes bei verschiedener Verdünnung, daß nämlich ein bestimmter, von der Konzentration unabhängiger Dissoziationsgrad zwischen 0 und 1 erhalten bleibt, kann beiseite gelassen werden, da sie mit dem Verhalten der Lösungen in anderen Gebieten in Widerspruch steht, ganz abgesehen davon, daß sie keine Unterlage einer quantitativen Prüfung abgeben kann.) Snethlage entschloß sich für die zweiterwähnte Möglichkeit [96]: nach ihm sind in den Lösungen starker Elektrolyte keine freien Ionen, nur undissoziierte Moleküle in einem „aktiven" Zustande vorhanden. Doch findet er in vielen Punkten bei der Durchführung seiner Idee Schwierigkeiten, erklärlicherweise besonders bei der Ableitung des abnormen osmotischen Drucks der starken Elektrolyte, und kommt auch bei anderen Erscheinungen nur zu theoretischen Betrachtungen mehr qualitativen Charakters. Besonders schwierig dürfte aber eine analoge Deutung der in § 8 behandelten Eigenschaft sein. Denn die EMK. kann nur zu Ionenaktivitäten in Beziehung gesetzt werden und diese Aktivitäten sind proportional den Bruttokonzentrationen des wirksamen Elektrolyten. —

Die von Bjerrum vertretene Ansicht ist die andere von der praktisch vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte. Die Eigenschaften erster Art behalten hier ihren Charakter als Ioneneigenschaften; ihre Konstanz ist von selbst verständlich, da die Zahl der Ionen im Mol praktisch dieselbe bleibt, wenn auch c und $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ schwanken; umgekehrt muß man aus diesen — und nur aus diesen — Eigenschaften direkt die wahre Ionenkonzentration gewinnen können. Die Resultate der oben (§ 3) erwähnten Arbeit von Lewis [55] passen zu dieser Ansicht vorzüglich. Die Voraussetzung seiner

Berechnungen behalten in der neuen Theorie ihre Gültigkeit (s. § 12). Weiter konnte Brönsted [19], S. 14ff., zeigen, daß Messungen an seinen Ketten (s. § 8) Anhaltspunkte für die Konzentration undissoziierter Salzmoleküle liefern, da man ja hier die Gasgesetze streng anwenden kann. Er findet in einer Mischung, wo $MgSO_4$ eine Bruttokonzentration $c_1 = 3{,}9$ hatte, $MgCl_2$ eine solche von $c_2 = 0{,}1$, für die undissoziierten Moleküle $[MgCl_2]$ den Wert $c_0 = 0{,}0007$; d. h. in dieser Mischung hat $MgCl_2$ den Dissoziationsgrad 0,993. In reiner $MgCl_2$-Lösung müßte nach allen Konsequenzen der früheren Ansicht der Dissoziationsgrad noch viel näher an 1 liegen. — Auch die Verteilungsversuche von Hill [45a] — $AgClO_4$ zwischen Wasser und Benzol — können zugunsten der neuen Ansicht sprechen. —

In der neuen Ansicht sind also die Eigenschaften erster Art solche Ioneneigenschaften, deren Intensität nur von der Konzentration der Ionen abhängen; es gibt jedoch eine andere Gruppe von Ioneneigenschaften, die auch bei starken Elektrolyten mit c variieren; nachdem die Zahl der Ionen konstant bleiben soll, bleibt nichts anderes übrig, als den Gang der Intensitäten dieser anderen Eigenschaften (Ioneneigenschaften zweiter Art) aus einer anderen Ursache zu erklären als einer Änderung der Ionenzahl. Als zweiter Faktor, der neben der Ionenzahl diese Eigenschaften bestimmt, wird die Wirksamkeit elektrostatischer Kräfte zwischen den Ionen angenommen.

Die Annahme der Wirksamkeit solcher elektrischer Kräfte bedeutet natürlich die Aufgabe der Gültigkeit der Gasgesetze für Ionen; daß aber die elektrischen Ladungen bei den beobachteten Abweichungen der Ionen von den Gasgesetzen (d. h. bei den Abweichungen der Ionenaktivität von der Konzentration) eine maßgebende Rolle zu spielen scheinen, wurde in §§ 5—7 häufig betont. Auch darum liegt es nahe, den Einfluß dieser Kräfte auf andere Ioneneigenschaften zu prüfen. Gelingt es umgekehrt, die Konzentrationsabhängigkeit solcher Eigenschaften zweiter Art aus dieser Annahme hinreichend richtig zu berechnen, so wird dies eine besonders gute Stütze der neuen Ansichten bilden.

Wichtig ist noch, daß die neue Auffassung die Additivität aller Ioneneigenschaften bis zu endlichen Konzentrationen verlangt; bei Eigenschaften 1. Art bleiben die Beiträge der einzelnen Ionen über einen bestimmten Konzentrationsbereich konstant, bei solchen 2. Art verändern sie sich nach Maßgabe der Änderung der inneren Kräfte. Hierher gehört die Ausdehnung des Kohlrauschschen Additivitäts-

gesetzes auf endliche Konzentrationen (s. hierzu [62], [68a]), die Additivität der Aussalzwirkung und der Dichtenänderungen von Ionenlösungen. —

Allgemeine Charakterisierung der neuen Ansichten. Das Verhältnis zu der bisher üblichen Anschauungsweise läßt sich vielleicht wie folgt allgemein charakterisieren. Die Änderungen, die alle wichtigen Ioneneigenschaften eines Mols eines gelösten Elektrolyten durch beliebige äußere Umstände (z. B. Variation des Lösungsvolums, der Temperatur, des Drucks usw.) erfahren, werden nach der ursprünglichen Arrheniusschen Ansicht ganz überwiegend bestimmt durch eine dadurch veranlaßte Änderung der Ionenzahl in diesem Mol. Der alle wesentlichen Ioneneigenschaften des gelösten Mols bestimmende Prozeß soll die chemische Reaktion der Spaltung des Neutralmoleküls in seine freien Ionen sein. Der den Fortschritt dieses Prozesses bestimmende Parameter ist die Größe α und mit ihrer Änderung ist daher die Änderung aller dieser Eigenschaften der Lösung in einfacher Weise verknüpft. Andere Folgen der Änderung der äußeren Umstände sollen im Vergleich zum Einfluß der Änderung der Ionenzahl pro Mol ohne wesentliche Bedeutung bleiben.

Bjerrum und die anderen oben genannten Forscher erweitern diese Ansicht in prinzipieller Weise nach einer bestimmten Richtung: für die Eigenschaften erster Art bleibt zwar die Ionenzahl pro Mol allein maßgebend; für die zweiter Art — hierher gehören hauptsächlich solche, wo die Bewegung der Ionen als selbständige Moleküle eine Rolle spielt, wie z. B. die Leitfähigkeit, der osmotische Druck —, wird aber von einem bestimmten Werte der Gesamtionenkonzentration ab die gegenseitige elektrische Kraftwirkung zwischen den Ionen zu einer in gleichem Maße wichtigen Größe. Sie ist wesentlich abhängig von den integrierenden Bestandteilen des Coulombschen Gesetzes: a) von den Größen der elektrischen Ladungen, d. h. von den Valenzen der Ionen, b) von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, c) von dem durchschnittlichen Abstand zweier geladener Teilchen, der proportional ist $\frac{1}{\sqrt[3]{c_t}}$, wenn c_t die Totalionenkonzentration ist. — Ist nur ein, z. B. binärer Elektrolyt in Lösung, der zum Bruchteil α dissoziiert ist, so ist die Gesamtionenkonzentration $2 \cdot \alpha \cdot c$; in diesem speziellen Falle ist also die Änderung der elektrischen Kraftwirkung zwischen den Ionen und damit die der Eigenschaften zweiter Art des

Elektrolyten auch wesentlich nur eine Funktion des einen Parameters α, wenn auch eine verwickeltere, als nach der früheren Ansicht. Ganz anders im allgemeinen Falle, wo sich außer den Ionen des einen, speziell betrachteten Elektrolyten, noch andere Ionen in beliebiger Konzentration vorfinden. Hier werden diese Eigenschaften zweiter Art des betrachteten Elektrolyten Funktionen nicht nur seines Dissoziationsgrades, sondern auch der Dissoziationsgrade der zugesetzten Elektrolyte. Die Änderung der Eigenschaften zweiter Art eines Elektrolyten durch äußere Umstände setzt sich also aus zwei Teilvariationen zusammen: eine ist bestimmt durch den Einfluß der Änderung der Ionenzahl pro Mol; die andere durch den Einfluß der Änderung der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen. — Das Verhältnis der Größen beider Einflüsse bei einer bestimmten äußeren Änderung kann sehr verschiedene Werte annehmen: bei ganz verdünnten Ionenlösungen, wie man sie bei schwachen Elektrolyten kennt, ist der Einfluß der Variation der Ionenzahl des Elektrolyten praktisch allein maßgebend, die mittlere Entfernung der Ionen ist zu groß, als daß eine kleine Änderung daran auf die Eigenschaften der Lösung merkliche Wirkungen hervorbringen könnte (auch die abnorm große Dielektrizitätskonstante des gebräuchlichsten Lösungsmittels Wasser trägt zu diesem Sachverhalt bei!); bei stärkeren Ionenkonzentrationen, auch bei noch als schwach bezeichneten Elektrolyten, macht sich der Einfluß der Variation der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen schon geltend (Abweichungen vom Verdünnungsgesetz, Inkonstanz des Löslichkeitsprodukts usw.); bei hinreichend großer Ionenkonzentration tritt endlich der Grenzfall der starken Elektrolyte auf: die Änderungen der Eigenschaften zweiter Art der Elektrolytlösung werden so überwiegend durch die Änderung der elektrischen Kräfte bestimmt, daß dagegen die Wirkungen der Änderung der Ionenzahl verschwinden; d. h. man kann so rechnen, als ob die Ionenzahl pro Mol konstant bliebe und, wie es nach allen Eigenschaften dieser Körper, besonders nach denen erster Art, natürlich ist, eben der vollständigen Dissoziation entspreche.

Hieraus folgt auch zwanglos die Andeutung einer ziemlich allgemeinen Möglichkeit, zu prüfen, ob ein Körper als „starker“ Elektrolyt angesprochen werden darf. Die Eigenschaften erster Art sind eben in nicht allzu zahlreichen Fällen bis jetzt zu genauen Messungen verwertbar. Dagegen kann man gewöhnlich leicht die Konzentrationsabhängigkeit des Äquivalentleitvermögens des Stoffes prüfen und besitzt damit ein viel allgemeineres Kriterium. Für typisch starke Elektro-

lyte ist dieser Gang — ganz im Einklang mit dem eben Gesagten — so wesentlich nur von den elektrischen Größen abhängig, daß er bei allen gleich gebauten Stoffen praktisch der gleiche ist und mit den Valenzen der beteiligten Ionen in einfacher Beziehung steht, wie es die Ostwald-Waldensche Regel ausspricht. Die Erfüllung dieser Regel dürfte als orientierendes Kriterium für die Zugehörigkeit eines Stoffes zu den starken Elektrolyten geeignet sein [1]).

Bevor wir uns mit den aus der neuen Ansicht folgenden Einzelheiten beschäftigen, muß hervorgehoben werden, daß dieser jetzt für Ionenlösungen postulierte Zustand vollständiger Dissoziation uns von einem anderen Gebiet her bekannt ist. Aus rein chemischen Gründen konnte schon vor Jahren Werner die Existenz einer von der gewöhnlichen chemischen Bindung charakteristisch verschiedenen „ionogenen" Bindung im festen Zustand ableiten, die das ausschließliche Vorhandensein von Ionen in vielen kristallisierten Salzen zwingend nahelegte. Physikalische Gründe verschiedenster Art machten im Laufe der Zeit diese äußerst fruchtbare Annahme immer wahrscheinlicher, schließlich gelang sogar vereinzelt eine direkte experimentelle Bestätigung [22]. Nimmt man mit Reis [88] an, daß der Übergang von Gitterelementen in Lösung an sich nicht mit tiefergreifenden chemischen Umwandlungen verbunden ist, so erscheint die im festen Kristall vorhandene vollständige Dissoziation auch für die Lösung der Ionen als ein recht wahrscheinlicher Zustand. Nicht zu vergessen ist die Gleichheit der Farbe, die die festen Ionengitter mit den Lösungen so auffallend häufig zeigen und die Bjerrum schon früh in diesem Sinne verwertet hat [19]. Eng damit hängt zusammen die fast völlige Gleichheit der Refraktionsäquivalente des festen Salzes und der gelösten Ionen, die Heydweiller für eine große Zahl von Neutralsalzen nachweisen konnte [45], S. 519. Diese optische Gleichheit der Ionenlösungen mit den Ionengittern, worin sicher praktisch keine Neutralmoleküle enthalten sind, spricht auch sehr dafür, daß die optische Absorption der Lösungen eine Ioneneigenschaft ist.

Was die Konstitution der mittelstarken und schwachen Elektrolyte betrifft, sei kurz auf die Äußerungen von Nernst [73], S. 615, verwiesen. Das Studium der Absorptionsspektren solcher Stoffe durch Hantzsch u. a. bestätigt diese Ansichten durchaus, wie auch für ein-

1) Nachdem der Charakter eines gelösten Stoffes als starker Elektrolyt auch vom Lösungsmittel abhängen kann, ist eine solche Prüfung — besonders beim Gebrauch von Mitteln kleiner Dielektrizitätskonstante — in jedem Falle notwendig.

zelne Klassen schwacher Säuren und Basen gleiche Anschauungen von Hantzsch in der Lehre von den „Pseudosäuren“ bzw. -basen klar ausgesprochen vorlagen. —

Die Befürchtung von Harkins [40a], die Benutzung der hier skizzierten Ansichten könnte zu Unklarheiten in der Terminologie führen, braucht wohl nicht geteilt zu werden. Die statistische Auffassung der behandelten Probleme erkennt alle möglichen Grade gegenseitiger Bindung der einzelnen Ionen an; der Begriff des „freien“ Ions ist ein idealer Grenzbegriff. Der Vorgang Bjerrums u. a. entspricht dem Verfahren von van der Waals; eine phänomenologische Beschreibung des Gasverhaltens könnte dessen „Kohäsionskraft“ mit gleicher logischer Berechtigung durch die Annahme einer geeigneten Assoziation erklären. Ein wichtiger Vorzug der Bjerrumschen Theorie ist die Tatsache, daß bei Ionen als geladenen Teilchen eine Coulombsche Kraft unbedingt angenommen werden muß; eine elektrostatische Deutung der van der Waalsschen Kraft, die neuerdings angestrebt wurde, ist ungleich verwickelter. —

Methodisches. Sind die starken Elektrolyte praktisch vollständig dissoziiert, so ist die Konzentrationsabhängigkeit ihrer Eigenschaften zweiter Art allein bedingt durch die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen. Den Einfluß dieser Kräfte auf die wichtigsten solchen Eigenschaften beschreibt Bjerrum durch bestimmte Koeffizienten; ein solcher Koeffizient gibt das Verhältnis an des wirklich beobachteten Wertes der betreffenden Größe zweiter Art zu dem Werte, den diese ohne die Existenx der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen — unter sonst gleichen Bedingungen — haben würde; alle diese Koeffizienten sind Funktionen von c (meist von $\sqrt[3]{c}$) und haben für $c=0$ den Grenzwert 1. Wir besprechen zuerst den „osmotischen Koeffizienten“ f_0 und den „Leitfähigkeitskoeffizienten“ f_μ (§ 12). Eingehendere Behandlung verlangt der „Aktivitätskoeffizient“ f_a (§ 13 ff.). Diese drei sind „Verminderungskoeffizienten“, also Größen <1. Ein „Vergrößerungskoeffizient“ f_K ist neuerdings [93] für die katalytische Wirkung konzentrierterer H-Ionenlösungen eingeführt worden (s. S. 171).

2. Abschnitt. Durchführung der Hypothese im einzelnen.

a) Der osmotische Koeffizient und der Leitfähigkeitskoeffizient.

§ 12. Theoretische Ermittlung. Über den osmotischen

Druck einer vollständig dissoziierten Elektrolytlösung mit Berücksichtigung der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen liegt seit 1912/13 eine ausführliche Arbeit von Milner vor [70], auf die sich auch Bjerrum gestützt hat. Bei der Wichtigkeit der Frage für die neue Ansicht sei auf die Voraussetzungen und den Gang der Milnerschen Rechnung kurz eingegangen. Milner wendet auf die Ionenlösung die von Boltzmann entwickelten Methoden der Gastheorie an. Die Gesetze idealer Gase können hier nicht gelten, da die Verteilung der Ionen wegen ihrer gegenseitigen elektrischen Wirkung keine zufällige ist; vielmehr ist unter allen möglichen eine solche Verteilung am wahrscheinlichsten, wo sich die entgegengesetzt geladenen Teilchen etwas genähert, die gleichnamig geladenen etwas voneinander entfernt haben. Diese Koppelung der Teilchen vermindert ihre Beweglichkeit und damit nach der kinetischen Theorie der Lösungen ihren osmotischen Druck. Die Resultate der statistischen Berechnung werden durch die Voraussetzungen genügender Verdünnung und völliger Abwesenheit jeder Art von Assoziation der Ionen vereinfacht. Die Ionen selbst werden als geladene Massenpunkte behandelt.

Bei der Anwendung auf Beispiele spricht dann Milner die Hypothese der vollständigen Dissoziation starker Elektrolyte aus und erinnert daran, daß seine Ergebnisse einfach mathematische Folgen notwendiger physikalischer Annahmen sind, wie der Anwendbarkeit des Coulombschen Gesetzes auf die Ionen. Auch führt er die Berechnung des Druckes aus dem Virial der inneren Kräfte thermodynamisch durch, um Bedenken zu entgehen, die eine einfache Übertragung der gaskinetischen Vorstellungen auf gelöste Ionen haben kann. Er findet für den Typus $K^{\cdot}A'$ die Größe des so berechneten Effekts als durchaus hinreichend zur Erklärung der Verminderung des osmotischen Drucks mit zunehmender Konzentration; eine genauere Übereinstimmung findet sich allerdings nur in einem beschränkten Konzentrationsintervall, etwa von $c = 0{,}01$ bis $c = 0{,}1$. Das gleiche Problem hat später J. Ch. Ghosh [31], [31 b] behandelt; er benutzt allerdings einige speziellere Vorstellungen über das Potential der inneren (elektrischen) Kräfte der Lösung. Planck [87] und Nernst [73], S. 614 haben kürzlich seine Überlegungen in knapper Form wiedergegeben. Ghosh erhält für f_0, bei konstanter Temperatur T, eines binären Elektrolyten, die Formel:

$$f_0 = 1 - k\sqrt[3]{c};$$

seine Berechnungen stimmen mit den besten Messungen sehr gut überein. Weiter hat hierüber O. Klein [51] gearbeitet. Seine in ein-

fachen und allgemein gehaltenen Überlegungen gewonnene Formel gestattet zwar eine absolute Berechnung von f_0 nicht; sie gibt aber auf Grund thermodynamischer Sätze und einer einfachen Annahme über das Potential der inneren Kräfte eine Abhängigkeit des f_0 von der Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels; er erhält:

$$f_0 = 1 - \frac{a}{\varepsilon \cdot T} \sqrt[3]{c} \cdot$$

Die Form ist die gleiche, wie die von Ghosh gefundene und die Abhängigkeit von c ist deswegen hierin ebenso gut dargestellt; die gleiche Abhängigkeit von ε hatte Bjerrum schon vorher empirisch aufgefunden.

Ähnlich wie in der Frage nach der Berechnung des f_0 lag auch für die des f_μ eine größere Untersuchung vor; P. Hertz [44] stellte sich 1912 die Aufgabe — im Anschluß an die H. A. Lorentzschen Arbeiten über die Leitfähigkeit der Metalle vom elektronentheoretischen Standpunkte — die Konzentrationsabhängigkeit des μ_v aus anderen Ursachen als aus einer Änderung der Ionenzahl pro Mol zu begreifen; auch er behandelt den Typ $K^{\cdot}A'$. Welche Möglichkeit für eine solche Erklärung besteht, ist leicht zu ersehen. μ_v ist das Produkt aus zwei Faktoren: $\mu_v = \alpha \cdot 2k$. Für geringe Konzentrationen hat Kohlrausch den additiven Charakter der Größe $2k$ nachgewiesen und sie in zwei Summanden zerlegen können, die für $\alpha = 1$ den Beiträgen u und v der beiden Ionen zu μ_∞ entsprechen. Führt man diese „Beweglichkeiten" der Ionen, die ihren tatsächlichen Geschwindigkeiten proportional sind, in die Formel für μ_v ein, so führt dies im Sinne der bisher üblichen Auffassung zu den Gleichungen

$$\mu_v = \alpha(u + v); \quad \mu_\infty = u + v.$$

Soll also Gleichung (II) gültig sein, so muß man unbedingt annehmen, daß u und v im ganzen Konzentrationsintervall konstant bleiben. Nimmt man aber mit Hertz und Milner bei starken Elektrolyten $\alpha = 1$ an, so muß man diese, früher so wesentliche Konstanz von u und v aufgeben und sagen, daß die Verminderung des μ_v mit zunehmender Konzentration nur herrühren kann von einer entsprechenden Verminderung der Ionenbeweglichkeiten durch die mit der Ionenkonzentration wachsende Intensität der Kräfte zwischen den Ionen. $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ist in diesem Sinne kein Maß für die Anzahl geladener Teilchen, sondern — bei vollständiger Dissoziation — nur Maß für die störende Wirkung, welche die mit zunehmender Konzentration sich

nähernden Ladungen der Ionen ausüben auf ihre Beweglichkeiten in der Richtung eines äußeren elektrischen Feldes. Hertz geht von diesen Voraussetzungen aus und betrachtet die durch die Coulombschen Kräfte und das äußere Feld erzeugten Bewegungen, die den Keplerschen Gesetzen folgen. Sein Ausdruck für die Beweglichkeit erlaubt zwar nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse keine absolute Berechnung der Leitfähigkeit, sondern enthält zwei Konstanten, die empirisch ermittelt werden. Der Typus der Kurve schließt sich jedoch den Versuchsdaten vortrefflich an. Berechnungen von f_μ sind später von dem neuen Standpunkt aus durch Milner [71] und Ghosh [31] ausgeführt worden. Die Resultate beider Arbeiten hat Bjerrum [13] besprochen und meint ihnen ein entscheidendes Gewicht nicht zuerkennen zu dürfen. Immerhin muß aber betont werden, daß Ghosh mit Hilfe bestimmter Vorstellungen über die Natur der Stromleitung und die räumliche Anordnung der Ionen in der Lösung, eine Formel für f_μ erhält, die den Beobachtungen ziemlich befriedigend gerecht wird, nach einer neueren Arbeit [31 a] auch für Salze in nichtwäßrigen Mitteln. Die durch eine deutsche Publikation [31 b] jetzt allgemein leicht zugänglichen Ansichten von Ghosh sind mehrfach vom theoretischen Standpunkt aus kritisiert worden, z. B. [86 a], [21 a]. Kallmann [48 a] zeigt, daß die Ghoshsche Formel bis auf einen Zahlenfaktor aus Dimensionsbetrachtungen erhalten werden kann, also von seinen — mehrfach kritisierten — Grundannahmen unabhängig ist; gleichzeitig weist er aber nach, daß diese einigermaßen universale Formel den Beobachtungen nicht in dem von Ghosh beanspruchten Maß gerecht wird.

Will man der am allgemeinsten begründeten Theorie von Hertz ein besonderes Gewicht beimessen, so gewinnt die Tatsache an Bedeutung, daß R. Lorenz sich bemüht hat, diese Theorie einer möglichst genauen Prüfung zu unterziehen. Er stellt zunächst [62] die große Bedeutung des hier auch auf endliche Konzentrationen anwendbaren Kohlrauschschen Satzes von der Additivität der Ionenbeweglichkeiten fest und hebt die Rolle der Hittorfschen Überführungszahlen $n = \frac{u}{u+v}$ und $1-n = \frac{v}{u+v}$ in der neuen Theorie hervor; er zeigt, daß eine den Beobachtungen entsprechende Konzentrationsabhängigkeit dieser Zahlen sich nach der neuen Theorie verstehen läßt; nach dem, was oben über die in der alten Theorie notwendige Konstanz von u und v gesagt wurde, mußten diese Abhängigkeiten dort Schwierigkeiten machen. An dieser Stelle kann auch gesagt werden, daß die oben (S. 143) geschilderte relative Berechnungs-

methode der wahren Ionenzahl nach Lewis [55] gerade in der neuen Anschauung gut begründet ist. Die wichtigste Voraussetzung dieser Rechnung, nämlich daß die Beweglichkeit v in beiden Fällen gleich ist, paßt vollständig in den Rahmen der neuen Ansicht, nachdem hier v wesentlich von der Gesamtionenkonzentration abhängt und diese ist ja in beiden Lösungen bei vollständiger Dissoziation die gleiche. Das Ergebnis entspricht gut der Anforderung $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1$, wie schon oben erwähnt. — Lorenz diskutiert in einer weiteren Arbeit [63] die Werte und die Bedeutung der oben erwähnten Hertzschen Konstanten, besonders im Hinblick auf ihren praktischen Gebrauch zum Vergleich mit der Erfahrung, und nimmt schließlich in mehrfachen Experimentalarbeiten diesen Vergleich in sehr sorgfältiger Weise vor. Die erste Prüfung [64] bezieht sich auf die molekulare Leitfähigkeit des Natriumazetats, die für sehr viele Werte c möglichst genau bestimmt wurde; die zweite [65] besteht in der direkten Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten einiger Ionen, wobei sich für diese eine starke Abhängigkeit von c ergibt. Die dritte [66] wird durch die Messung der molekularen Leitfähigkeiten einiger binärer Elektrolyte geleistet. Die Arbeiten enthalten wichtige Bemerkungen über die praktische Anwendung der Hertzschen Theorie; ihre Beobachtungsresultate stellen eine sehr gute Bestätigung dieser Theorie dar; stets fallen die Mittelwerte der Messungen genau auf die sog. Hertz-Kurven. Schließlich wurde [66a] ein praktisches Rechenverfahren zur experimentellen Bestimmung von μ_∞ bei starken Elektrolyten ausgearbeitet, dem die Hertzsche Theorie zugrunde liegt. — Neuerdings hat D. Mac Innes [68a] die Additivität der Leitfähigkeit einzelner Ionen geprüft und sie als Stütze der modernen Ansichten charakterisiert. —

Allerdings wäre es in dieser Frage nötig, eine gut begründete Theorie zur absoluten Berechnung von f_μ zu besitzen; hierfür käme wohl am ehesten die Ausarbeitung einer der Hertzschen ähnlichen Theorie für mehrstufige Elektrolyte und größere Konzentrationen in Frage. Hierbei müßte allerdings auch die Wirkung der Ionen auf das Lösungsmittel in Rechnung gestellt werden. Doch ist bereits durch die Ergebnisse der besprochenen Untersuchungen eine Sachlage geschaffen, über die sich niemand hinwegsetzen kann, der sich über den Zustand gelöster Elektrolyte Ansichten bilden will: aus zwingenden physikalischen Gründen kann als bewiesen gelten, daß ein Effekt der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen auf ihren osmotischen Druck und auf ihre Beweglichkeit im elektrischen Felde besteht, dessen Größe bei starken Elektro-

lyten geeigneter Verdünnung zur Erklärung der Konzentrationsabhängigkeit beider Erscheinungen ganz ausreichen dürfte und der auch bei den Ionen schwächerer Elektrolyte noch unbedingt zu berücksichtigende Korrekturen der früher gebrauchten Berechnungsmethoden nach sich zieht. Ein Parallelismus von $i-1$ und $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ist nach dieser Ansicht ohne unmittelbare Bedeutung.

Ermittlung von f_0 und f_μ aus vorhandenen Messungen. f_0 hängt mit dem bekannten Faktor i (s. S. 141) einfach zusammen: zerfällt der Elektrolyt in n Ionen, so wäre, bei vollständiger Dissoziation und bei Abwesenheit von elektrischen Kräften, der osmotische Druck seiner Lösung $n \cdot P_0$. Der wirklich beobachtete Druck P ist im Vergleich hierzu vermindert und beträgt nach der Definition des f_0:

$$P = f_0 \cdot n \cdot P_0;$$

hieraus folgt:

$$f_0 = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{1}{n} = \frac{i}{n}; \tag{VIII}$$

also beim Typ $K^{\cdot}A'$

$$f_0 = \frac{i}{2}.$$

Die besten Bestimmungen von i sind nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführt. Noyes und Falk [78] geben im Anschluß an eine kritische Übersicht eine für den Typ $K^{\cdot}A'$ gültige Formel, die die Werte bis $c = 0{,}1$ sehr gut darstellt:

$$i = 2 - K \cdot \sqrt[3]{c},$$

woraus folgt:

$$f_0 = 1 - k\sqrt[3]{c}. \tag{VIII'}$$

Auch für Salze mit höherwertigen Ionen gilt eine gleichgebaute Formel, nur hat hier k andere — höhere — Werte.

Diese Formel entspricht für konstantes T und ε der von Ghosh und Klein. k ist für Elektrolyte jeweils gleichen Valenztyps nicht sehr verschieden; für die Alkalihalogenide hat es z. B. den Wert 0,146.

Noch einfacher ist die experimentelle Bestimmung von f_μ bei starken Elektrolyten; da die Wirkung der Kräfte zwischen den Ionen bei unendlicher Verdünnung verschwindet und $\alpha = 1$ ist, wird:

$$\mu_v = f_\mu \cdot \mu_\infty; \quad f_\mu = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}. \tag{IX}$$

Die Werte dieses Bruches sind für außerordentlich zahlreiche gelöste Verbindungen und auch für mehrere Lösungsmittel bekannt; für ihre Darstellung spielt bei starken Elektrolyten eine empirische Formel die Hauptrolle, die die gleiche Form wie Formel (VIII') für f_0 hat:

$$f_\mu = 1 - k' \sqrt[3]{c}\,. \tag{IX'}$$

Es ist wichtig, anzumerken, daß in einem bestimmten Lösungsmittel diese Konstante k' ebenfalls für gleichgebaute Elektrolyte nicht sehr verschieden ist; vom Bjerrumschen Standpunkt ist das zu erwarten, da es sich um eine wesentlich elektrische Erscheinung handelt. Praktisch ist es deshalb wichtig, weil man bei den orientierenden Berechnungen, die zur Übersicht über die Leistungsfähigkeit der Hypothese angestellt werden müssen, die für einen bestimmten Stoff gefundenen Koeffizienten auf den ganzen Typus mit gewisser Annäherung übertragen kann. Wie Schreiner [92], S. 183 neuerdings hervorhebt, tritt diese Übereinstimmung des Leitfähigkeitskoeffizienten für gleichgebaute Elektrolyte besonders gut hervor, wenn man die innere Reibung der Lösung berücksichtigt; die einfachste Annahme ist umgekehrte Proportionalität zwischen μ_v und η_v (η_v = Koeffizient der inneren Reibung für die Lösung, η_0 für reines Wasser); hiernach wird:

$$f_\mu = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \cdot \frac{\eta_v}{\eta_0}\,. \tag{IX''}$$

Dieser korrigierte Koeffizient nimmt in ziemlich weitem Konzentrationsbereich für *NaCl* und *KCl* praktisch identische Werte an, obwohl bei *NaCl* η_v mit wachsendem v abnimmt und bei *KCl* mit v zunimmt.

Bedeutung und Benützung von f_0 und f_μ. a) Die prinzipielle Bedeutung der Existenz von f_0 liegt darin, daß sie gleichbedeutend ist mit der Ungültigkeit der Gasgesetze für die Ionen; man darf die Ionen also — ebenso wie die nichtidealen Gase — auch im chemischen Gleichgewicht nicht nach den einfachen Formeln behandeln, wie sie für ideale Gase gelten; d. h. die Aktivität der Ionen muß von ihrer Konzentration verschieden sein, weil f_0 existiert. (Vgl. hierzu die Bemerkung von Nernst [73], S. 728 unten!) f_0 tritt wegen $P = f_0 \cdot n \cdot P_0$ bei starken Elektrolyten in allen Ausdrücken auf, die sich auf solche Erscheinungen beziehen, die man mit dem osmotischen Druck in Beziehung zu bringen pflegt. Will man nicht den osmotischen Druck als charakteristische Größe wählen, sondern die Konzentration der osmotisch wirksamen Teilchen, so ist in die üblichen Formeln für verdünnte Lösungen an Stelle der wahren Ionenkonzentration

$n \cdot c$ das verminderte Produkt $f_0 \cdot n \cdot c$ einzusetzen. Hierhergehörige Beispiele sind die relative Dampfspannungserniedrigung, die Gefrierpunktserniedrigung, die Siedepunktserhöhung verdünnter Ionenlösungen und ähnliche.

b) Die Betrachtung der Hertzschen Ansichten über Ionenbeweglichkeiten zeigte uns, daß die von Lewis hervorgehobene Anomalie (s. § 3) hier eine notwendige Erscheinung darstellt; außerdem ist aber die Existenz von f_μ für die Deutung einiger katalytischer Anomalien von Bedeutung. Zunächst betrachten wir Fälle, wo eine strenge Gültigkeit der Gleichung (VII) festgestellt ist; aus Messungen von Goldschmidt [34, 35] an alkoholischen *HCl*-Lösungen kann man z. B. Werte $f_\mu = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ entnehmen; man sieht daraus, daß f_μ auch bei Gesamtionenkonzentrationen, wie sie bei nicht vollständig dissoziierten Elektrolyten auftreten können, noch einen recht merklichen Einfluß besitzt, d. h. man darf auch hier nicht $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \alpha$ setzen, sondern muß *die Wirkung* der elektrischen Kräfte auf die Ionenbeweglichkeit berücksichtigen in dem Ansatz:

$$\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = f_\mu \cdot \alpha,$$

woraus folgt:

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \cdot \frac{1}{f_\mu}, \text{ also } > \frac{\mu_v}{\mu_\infty}.$$

Da die katalytische Wirkung proportional der wahren Ionenkonzentration $c \cdot \alpha$ ist, stellt der gegenüber $c \cdot \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ festgestellte Überschuß keine Anomalie mehr dar und die katalytische Wirkung bleibt eine ausschließliche Eigenschaft der $H^{\cdot}$-Ionen. Das vorhandene Versuchsmaterial bedarf nach verschiedener Richtung hin noch der Ergänzung, um größere quantitative Prüfungen zu ermöglichen. Ein besonders gut studierter Fall, Pikrinsäure in Methylalkohol, liefert aber auch jetzt schon eine recht gute Bestätigung dieser Anschauungen. Diese Rechnung versagt, wenn (VII) nicht mehr gilt, d. h. wenn die strenge Proportionalität von $[H^{\cdot}]$ und der katalytischen Wirkung nicht mehr besteht; für diesen Fall der extrakatalytischen Wirkung hat Schreiner [91, 93] eine interessante Regel gefunden. Er beschreibt die Erhöhung der katalytischen Wirkung durch einen „Katalysekoeffizienten“ $f_K > 1$ und findet die einfache empirische Beziehung

$f_K = \frac{1}{f_\mu}$, wo f_μ durch (IX″) gegeben ist. Für Gemische verschiedener starker Elektrolyte (Neutralsalzwirkung bei starken Säuren) wird eine der neuen Ansicht entsprechende Formel für f_μ gegeben (a. a. O., S. 107). Die Brauchbarkeit der merkwürdig einfachen Beziehung wird an einer größeren Zahl früher gemessener Reaktionen verifiziert. Ihre praktische Bedeutung besteht darin, daß man mit ihrer Hilfe auch dann wahre Ionenkonzentrationen unvollständig dissoziierter Elektrolyte (hier Säuren!) berechnen kann, wenn die Gleichung (VII) nicht mehr gilt; hier gilt:

$$k = A' \cdot c \cdot \alpha \cdot f_K; \qquad \text{(VII')}$$

Schreiner ermöglicht durch gewisse Näherungsannahmen einen Vergleich zwischen Ionenkonzentrationen aus (VII′) und aus $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_x} \cdot \frac{1}{f_\mu}$, der an zwei Säuren ein befriedigendes Resultat liefert.

b) Der Aktivitätskoeffizient der Ionen.

§ 13. Begriff und Deutung. Es muß von vornherein zugegeben werden, daß wir für den Koeffizienten f_a bis jetzt keine so schöne Veranschaulichung besitzen, wie sie uns für f_0 und f_μ in den Arbeiten von Milner und Hertz geboten wurde. Dafür besitzt man hier die Möglichkeit einer Definition des Einflusses auf folgender rein thermodyamischer Grundlage.

In den Gesetzen der chemischen Vorgänge tritt bei verdünnten Lösungen als wesentliche Größe die räumliche Konzentration der reagierenden Stoffe auf, meist gemessen in Mol pro Liter, oft auch „aktive Masse" genannt. Durch die Werte dieser Konzentrationen im Gleichgewichtszustande wird, bei gegebenen Anfangskonzentrationen, die Änderung der freien Energie bestimmt, die der Ablauf eines chemischen Vorgangs nach sich zieht, und damit auch seine Affinität. So kann ein Ausdruck wie

$$A = -RT \cdot \ln \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdots\cdots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdots\cdots}$$

ein Maß bilden für die Affinität eines in verdünnter Lösung vor sich gegangenen Prozesses. Hier sind $c_1, c_2 \ldots, c_1', c_2' \ldots$ die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Stoffe, wenn $n_1, n_2 \ldots$-Moleküle der ersten Gruppe zusammentreten müssen, um n_1', n_2'-Moleküle der zweiten Gruppe von Stoffen zu bilden. Der Einfachheit halber soll $\sum n = \sum n'$ sein. Die Ableitung dieses Ausdrucks erfolgt

mit Hilfe der Gasgesetze. Aus den Eigenschaften der freien Energie folgt nun für konstante Temperatur sofort die Gleichung:

$$\frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \ldots.}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \ldots.} = K,$$

das Gesetz der Massenwirkung; für verdünnte Lösungen solcher Teilchen, die den Gasgesetzen folgen, eine strenge Forderung der Thermodynamik. Auch die anderen wichtigen Formeln der theoretischen Chemie enthalten diesen Quotienten K, der aus Potenzen von Konzentrationen gebildet ist; ebenso treten in (V) als bestimmende Größen die Konzentrationen c_1 und c_2 auf und in der Theorie der Mischungen spielt der mit den Konzentrationen zusammenhängende Molenbruch oder die x-Konzentration eine wichtige Rolle; enthält eine Lösung M_1 Mole der gelösten Stoffes und M_2 Mole Lösungsmittel, so ist die x-Konzentration des gelösten Stoffes $x = \frac{M_1}{M_1 + M_2}$; für jeden Mischungsbestandteil ist also $x < 1$, für jeden reinen Stoff $x = 1$.

Schon früh hat man empfunden, wie beschränkt die Anwendbarkeit des so gebildeten einfachen Formelsystems ist, weil es nur für verdünnte Lösungen solcher Teilchen gilt, die den Gasgesetzen folgen, also aufeinander keine Wirkungen ausüben. Eine große Anzahl theoretischer Arbeiten wurde unternommen, um strenge Gesetze für Lösungen beliebiger Konzentration abzuleiten und auch die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen wurde berücksichtigt. Die bestimmenden Größen bleiben in diesen Theorien im wesentlichen die räumlichen Konzentrationen der reagierenden Stoffe oder mit ihnen einfach zusammenhängende Größen; die so erhaltenen strengen Gleichungen haben aber meist eine verwickelte Form. Dagegen hat Lewis [54] gezeigt, daß man die Vorteile des einfachen und allgemein geläufigen Formelsystems nicht aufzugeben braucht und doch zu strengen Formeln gelangen kann; dafür muß man aber den Gebrauch der Konzentrationen als bestimmender Größen verlassen und sich den Begriff einer neuen Größe gleicher Dimension bilden, für die er die Bezeichnung „Aktivität" gewählt hat. Sie ist in allen Ausdrücken für die freie Energie von Vorgängen an Stelle der Konzentration zu benutzen. Sie kann also durch jeden solchen Ausdruck definiert werden; ist andrerseits die freie Energie direkt meßbar, so erhält man aus ihren Werten direkt die Aktivitäten. In dieser Theorie erhält die freie Energie A eines chemischen Vorgangs die Form:

$$A = -RT \ln \frac{a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \ldots.}{a_1'^{n_1'} \cdot a_2'^{n_2'} \ldots.}. \tag{X}$$

Hier haben die Aktivitäten der beteiligten Stoffe nach Eintritt des Gleichgewichts die Werte $a_1, a_2 \ldots$ und $a_1', a_2' \ldots$; die Zahlen n haben gleiche Bedeutung wie oben. Aus den fundamentalen Eigenschaften der freien Energie folgt, wie oben, die hier aber allgemeingültige und strenge Beziehung:

$$\frac{a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \ldots}{a_1'^{n_1'} \cdot a_2'^{n_2'} \ldots} = K. \tag{XI}$$

Diese so berechnete Konstante ist allgemein in die Formeln der theoretischen Chemie einzuführen; Gleichung (V) wird zu

$$E = k \cdot \ln \frac{a_1'}{a_2'}. \tag{XII}$$

Bei Mischungen, z. B. der Lösung eines Elektrolyten in Wasser, hat die Einführung von a folgende Bedeutung: um ein Mol eines Mischungsbestandteils aus einer unendlich großen Menge der Mischung reversibel zu entfernen und es in den Zustand der Aktivität 1 (reiner Stoff) überzuführen ist eine bestimmte Arbeit A_1 zu leisten, die differentielle Mischungsaffinität des betreffenden Bestandteils. Sie hängt, bei Gültigkeit der Gasgesetze, mit der x-Konzentration zusammen und wird bei verdünnten Lösungen gegeben durch:

$$A_1 = RT \cdot \ln x + i \text{ oder } A_1 = RT \ln c + i_1,$$

da x und c bei verdünnten Lösungen als einander proportinal gelten können und durch ihre Vertauschung nur ein Wechsel in der Konstante i eintritt. Für den allgemeinen Fall heißt die Gleichung aber:

$$A_1 = RT \cdot \ln a + i_1.$$

Aus der Form von (X), (XI) und (XII) folgt sofort, daß bei Reaktionen idealer Gase oder der ihnen analogen verdünnten Lösungen neutraler Moleküle $a = c$ gesetzt werden kann. In allen anderen Fällen ist a von c verschieden, wie es auch in Guldberg und Waages erster Arbeit über das Massenwirkungsgesetz vorgesehen war. Die Beschreibung dieses Verhaltens kann durch einen entsprechenden Koeffizienten f_a erfolgen, den Aktivitätskoeffizienten; für ihn gilt also: $a = f_a \cdot c$; $f_a = \frac{a}{c}$. Seine Einführung, die zuerst von Noyes und Bray [77], S. 1646, vorgenommen wurde, ist in dieser rein thermodynamischen Form völlig unabhängig von irgendwelchen speziellen Ansichten darüber, was die Verschiedenheit der Aktivität von der Konzentration der betreffenden Molekülart in physikalischer Hinsicht zu erklären geeignet erscheint.

Prinzipiell kann diese Verschiedenheit von verschiedenen Ursachen herrühren. Für die Beurteilung verdünnter Ionenlösungen ist von besonderer Bedeutung, daß f_a thermodynamisch mit f_0 zusammenhängt (s. S. 179). f_0 konnte aber von Milner für einen vollständig dissoziierten Elektrolyten $K^{\cdot}A'$ allein aus den elektrostatischen Wirkungen zwischen den Ionen abgeleitet werden und aus den hiermit befriedigend stimmenden experimentellen Werten von f_0 folgt ein f_a, das sich bei entsprechenden Verdünnungen als gut brauchbar zur Berechnung beobachteter Werte der freien Energie erweist. Man wird also für diesen Fall mit Bjerrum annehmen dürfen, daß die Verschiedenheit von a und c durch die elektrostatischen Wirkungen zwischen den Ionen verursacht ist. Eine andere Frage ist, ob bei höheren Konzentrationen nicht auch noch andere Einflüsse wirksam werden.

Ermittlung von f_a. Der aus dem Milner-Effekt ermittelte Koeffizient f_a kann sich nur auf Ionen beziehen, seines elektrostatischen Charakters wegen. Aus gegebenenfalls bestimmten Werten von *Aktivitäten* a kann man f_a nur gewinnen, wenn die wahren Ionenkonzentrationen bekannt sind; bei starken Elektrolyten sind diese aber einfach gleich einem Vielfachen von c (des Elektrolyten!). Trotz dieser Vereinfachung der Rechnung durch die neuen Ansichten bietet die Bestimmung von f_a noch weitere Schwierigkeiten, aus denen der Näherungscharakter dieses Koeffizienten erhellt. So betont Bjerrum [13], daß f_a auch in konzentrierteren Lösungen nur den Einfluß der elektrostatischen Kräfte darstellen soll. Hier ist aber auch für Neutralmoleküle nicht mehr $a = c$, sondern wie Bjerrum im Anschluß an Findlay [27] annimmt, $a = x = \frac{M_1}{M_1 + M_2}$; diese Annahme ist zwar sehr einfach, aber bis jetzt nicht als allgemein gültig erweisbar. Die Aktivität von Ionen wäre also $x \cdot f_a$. Eine andere Schwierigkeit liegt darin, daß die Wirkung der Ionen auf das Lösungsmittel einen Einfluß auf die Aktivität der Ionen haben kann. Seine Berücksichtigung erscheint ziemlich schwierig; aber soviel kann man wohl sagen, daß dieser Einfluß eine individuelle Eigenschaft der Ionen darstellen muß und sich dadurch von dem elektrostatischen Einfluß und dem der höheren Konzentration deutlich abheben wird.

Für das Lösungsmittel ist die Ermittlung der Aktivität einfach. Die Lösung steht mit dem Dampfe des Lösungsmittels, der einen bestimmten Druck besitzt, im Gleichgewicht; Gleichgewicht kann aber zwischen den zwei Phasen nur dann bestehen, wenn die Aktivitäten

des Lösungsmittels in beiden Phasen gleich sind. Der Dampfdruck p des Wasserdampfes über einer wäßrigen Lösung ist also z. B. ein brauchbares Maß der Aktivität des Wassers in der Lösung, da der Wasserdampf bei geringen Drucken ohne merklichen Fehler als ideales Gas behandelt werden kann. Weil die Aktivität reinen Lösungsmittels 1 ist, wird also seine Aktivität in der Lösnng zu $\frac{p}{p_0}$, wenn p_0 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ist. p hängt nun aber einfach mit dem osmotischen Druck des gelösten Stoffes zusammen; besteht dieser, wie hier, aus Ionen, so resultiert also ein Zusammenhang zwischen der osmotischen Konzentration $f_0 \cdot c \cdot n$ des Gelösten mit der Aktivität des Lösungsmittels.

Zur Ermittlung der Aktivitäten von Ionen verfügt man über mehrere direkte und indirekte Methoden, die allerdings meistens verwickelter sind, als die eben geschilderte zur Messung der Aktivität des Lösungsmittels. Sie liefern meistens nicht die Aktivitäten der einzelnen Ionen des Elektrolyten, sondern ihr Produkt; z. B. beim Typ $K^{\cdot}A'$, das Produkt $a = a' \cdot a'' = c' \cdot f_a' \cdot c'' f_a''$. Den so ermittelten Wert $f_a = \sqrt{f_a' \cdot f_a''}$ nennen wir den Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyten[1]). Zunächst werden drei Methoden besprochen, die für starke Elektrolyte geeignet sind, dann eine, die bei schwachen angewandt werden kann, schließlich die Näherungsformeln für f_a bzw. f_a', die bisher bekannt geworden sind.

1. Die erste — allerdings selten brauchbare — Methode ist völlig der gleich, die wir zur Bestimmung der Aktivität des Lösungsmittels allgemein anwenden konnten und beruht auf der Messung der Dampfdrucke, die das undissoziierte Molekül gasförmiger Elektrolyte, z. B. von HCl, in Lösungen verschiedener Bruttokonzentration zeigt. Sind p_1, p_2 diese Dampfdrucke bei zwei Bruttokonzentrationen c_1 und c_2, so gelten in der Lösung jeweils für die Aktivitäten a_1, a_2 der Neutralmoleküle und die Aktivitäten a_1', a_1'' bzw. a_2', a_2'' der Ionen die Gleichungen:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{a_1}{a_2} = \frac{a_1' \cdot a_1''}{a_2' \cdot a_2''} = \frac{f_{a\,1}^2}{f_{a\,2}^2} \cdot \frac{c_1'^2}{c_2'^2}, \quad f_{a1} \sim \frac{\sqrt{p_1}}{c_1},$$

1) Über die Definition eines „stöchiometrischen" Aktivitätskoeffizienten vgl. Brönsted [20]; hierüber und über das Verfahren bei höheren Valenztypen Lewis und Randall [56a], deren Arbeit die wesentlichsten Kenntnisse über die Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte zusammenfaßt und viele Literatur (bes. amerikanische) enthält. —

da ja für die Aktivitäten immer die strenge Gleichung (XI) in der Form $\frac{a' \cdot a''}{a} = K$ gilt. Die Partialdrucke der Neutralmoleküle gasförmiger starker Elektrolyte sind aber auch bei hohen molaren Konzentrationen der Lösung äußerst klein. Die Ermittlung von Größen proportional f_a kann auf diese Weise bis jetzt nur im Gebiete ziemlich hoher c-Werte geleistet werden (z. B. für $c = 4{,}0$ bis $c = 10{,}0$ bei HCl in der Arbeit von Bates [7]). Eine Erweiterung dieser Methode durch Untersuchung der Verteilung von Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln ist vielleicht allgemeinerer Anwendung fähig, vgl. [23a].

2. Die zweite Methode ist allgemeiner brauchbar; sie beruht auf der Messung elektromotorischer Kräfte und liefert zunächst (wie Methode 1) Werte proportional f_a des Elektrolyten; eine Modifikation läßt aber prinzipiell auch die Ermittlung einzelner f_a' der Ionen zu. Sie ist auch für die Erforschung des Gebietes geringer Konzentrationen geeignet, wo von vornherein einfachere Verhältnisse gewährleistet erscheinen. Außerdem gestattet die Aufklärung dieser Konzentrationsbereiche mit ziemlicher Annäherung auch die absoluten Werte von f_a' zu finden, da sein Grenzwert für $c = 0$ bekannt ist; mit diesem Werte 1 und der Konzentrationsabhängigkeit läßt sich die angedeutete absolute Ermittlung leisten. — Dem ersten Zwecke dienen Ketten z. B. vom Bau

$$H_2 \mid \underset{(c)}{HCl} \mid AgCl \mid Ag.$$

Ihre Spannung ist, wenn nur c der HCl-Lösung verändert wird, gegeben durch:

$$E = E_0 + k \cdot \ln a; \; f_a \sim \frac{\sqrt{a}}{c}$$

(Beispiel für HCl von $c = 0{,}0005$ bis $c = 16{,}0$ in [56a], S. 1117).

Für f_a' des einzelnen Ions Cl' käme in Frage die Kette:

$$Hg \mid HgCl \mid \underset{c_1}{KCl} \parallel \underset{c_2}{KCl} \mid HgCl \mid Hg.$$

Nach der Elimination des Diffusionspotentials gilt für ihre Spannung (XII):

$$E = k \cdot \ln \frac{a_1'}{a_2'} = k \cdot \ln \frac{f_{a_1}'}{f_{a_2}'} \cdot \frac{c_1}{c_2}.$$

In den älteren Berechnungen der Messungen solcher Ketten in amerikanischen Laboratorien wird für c_1 bzw. c_2 der entsprechende Wert $c \cdot \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ benutzt; die Resultate haben wir oben (§ 7) skizziert.

Neuerdings sind aber Forscher wie Noyes und Lewis u. a. dazu übergegangen, die Bjerrumschen Anschauungen zu verwenden; die neue Rechnungsart ergibt viel größere Abweichungen der Aktivität von der Ionenkonzentration. Qualitativ ist zu sagen, daß f_a bzw. f_a', wenn man bei sehr verdünnten Lösungen beginnt, zunächst abnimmt; in konzentrierteren Lösungen ist das Verhalten nicht mehr so einfach. Nachdem, besonders wegen der Schwierigkeiten der Elimination der Diffusionspotentiale, die Deutung der Meßresultate noch nicht als einwandfrei gelten kann, wollen wir die wichtigsten Experimentalarbeiten (bes. für verdünnte Lösungen) nach Stoffen geordnet anführen, wobei Messungen von Ketten beider Arten enthalten sind:

KCl: [67], [42], [58], [81], [30], [43];
NaCl: [30], [43]; *LiCl*: [81], [43], [68];
HCl: [26], [55a], [58], [80], [59], [81], [30]; *KOH*: [81], [72].

Als Ergebnis dieser Arbeiten kann noch ausgesprochen werden [43], daß in verdünnten Lösungen die Aktivitätskoeffizienten der betrachteten einwertigen Metallionen in engen Grenzen annähernd gleich sind, wenn man die Bjerrumsche Ansicht der praktisch vollständigen Dissoziation benutzt; diese Tatsache paßt wieder zu dem postulierten elektrischen Charakter der Erscheinung.

3. Einen ganz anderen Weg beschreitet die dritte Methode, die ein besonders wichtiges Resultat liefert; so nötig die Ausnutzung der eben geschilderten in prinzipieller Richtung erscheint, so schwierig und langwierig ist ihre experimentelle Ausführung mit der erforderlichen Genauigkeit und ihre Ausdehnung auf eine größere Anzahl von Stoffen. Die jetzt zu besprechende Methode führt aber zu einer Formel für f_a, die als Näherungsformel in recht weiten Grenzen gute Dienste zu leisten vermag. f_a wird hier thermodynamisch aus f_0 berechnet. Lewis [55] hat zuerst eine ähnliche Berechnung von Aktivitäten an starken Elektrolyten ausgeführt, wozu er auf Grund thermodynamischer Überlegungen die Gefrierpunktsbestimmungen heranziehen konnte. Er fand erhebliche Diskrepanzen zwischen der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitäten und der durch $c \cdot \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ gemessenen Dissoziationsgrade. Ähnliche spätere Berechnungen, z. B. [6], [56], brachten Ergebnisse gleicher Art. — Unter seiner Voraussetzung vollständiger Dissoziation hat Bjerrum [12] eine entsprechende Berechnung durchgeführt, deren Gang hier wiedergegeben sei.

Wir sahen oben, S. 176, daß die Aktivität des Lösungsmittels ver-

knüpft ist mit dem Koeffizienten f_0 der Ionen; für jede homogene Mischung besteht nun eine thermodynamische Beziehung für die Variationen der Aktivitäten aller Bestandteile, die diese Variationen mit den x-Konzentrationen der Bestandteile verknüpft. Für eine Mischung von zwei Komponenten — z. B. Elektrolyt und Wasser — sagt diese Beziehung qualitativ aus, daß in dieser Mischung die Steigerung der Aktivität des einen Bestandteils stets zur Folge hat eine Aktivitätsverminderung des anderen. Diese schon von Gibbs formulierte Beziehung ist für Mischungen solcher Stoffe, deren Dampf den Gasgesetzen gehorcht, als die Duhem-Margulessche Gleichung bekannt; für ihre hier zu benützende strenge Form findet sich ein anschaulicher Beweis bei Lewis [54]; auch Brönstedt [16] hat sie eingehend untersucht. Für den hier vorliegenden Fall heißt sie, wenn a die Aktivität des Elektrolyten, ξ die des Wassers und x die x-Konzentration des Elektrolyten bedeutet:

$$x \cdot \frac{d \ln a}{dx} + (1-x) \cdot \frac{d \ln \xi}{dx} = 0. \qquad \text{(XIII)}$$

Nach den oben gegebenen Definitionen ist:

$$a = f_a \cdot x; \quad \ln a = \ln f_a + \ln x,$$

$$\xi = \frac{p}{p_0}; \quad \ln \xi = \ln \frac{p}{p_0}.$$

Dieser letzte Ausdruck: $\ln \frac{p}{p_0}$ ist aber gleich der relativen Dampfdruckerniedrigung der Lösung. Direkt meßbar ist dieser Wert leicht bei konzentrierten Lösungen, wo $\frac{p}{p_0}$ wesentlich < 1; einfache (z. B. graphische) Integration von (XIII) liefert Größen, die $a = c \cdot f_a$ proportional sind (Beispiel bei [56a], S. 1117 für H_2SO_4 von $c = 1{,}24$ bis $c = 20{,}94$). — Bei verdünnten Lösungen dagegen ist die indirekte Ermittlung des $\frac{p}{p_0}$ aus den Gefrierpunktsdaten vorzuziehen. $\ln \frac{p}{p_0}$ wäre in einer Lösung von Neutralmolekülen gleich $\ln(1-x)$; es gehört aber zu den Größen, die bei Ionenlösungen gegenüber dem normalen Falle im Verhältnis f_0 verkleinert sind; hier ist also:

$$\ln \xi = f_0 \cdot \ln(1-x).$$

Einsatz der Werte $\ln a$ und $\ln \xi$ in (XIII) ergibt:

$$x \cdot \frac{d \ln f_a}{dx} + 1 + (1-x) \cdot \ln(1-x) \cdot \frac{d f_0}{dx} - f_0 = 0.$$

Eine für kleine x-Werte gültige Form entsteht daraus, wenn man in der Reihenentwicklung für $\ln(1-x)$ und im Produkt $(1-x)\cdot\ln(1-x)$ die Glieder höheren als 2. Grades unterdrückt; sie heißt:

$$f_0 + x\cdot\frac{df_0}{dx} = 1 + x\cdot\frac{d\ln f_a}{dx}.$$

Bei verdünnten Lösungen kann man die c-Konzentration proportional der x-Konzentration setzen und dies liefert die Gleichung:

$$f_0 + c\cdot\frac{df_0}{dc} = 1 + c\cdot\frac{d\ln f_a}{dc}. \qquad \text{(XIII}')$$

Mit Hilfe des bekannten Grenzwertes 1 von f_a für $c=0$ liefert also (XIII′) die Werte von f_a im Bereiche verdünnter Lösungen, wenn f_0 als Funktion von c bekannt ist. Hierfür haben wir aber die gute Formel (s. § 12):

$$f_0 = 1 - k\sqrt[3]{c}. \qquad \text{(VIII}')$$

Der Einsatz dieses Wertes ergibt nach der Integration von (XIII′):

$$\ln f_a = -4\cdot k\cdot\sqrt[3]{c}. \qquad \text{(XIV)}$$

Da die Stoffkonstante k in (VIII′) für gleichgebaute Elektrolyte ziemlich nahe gleiche Werte besitzt, gilt dies also auch für $\ln f_a$, was durch die experimentellen Befunde an Konzentrationsketten für verdünnte Lösungen bestätigt wird. Da k, wie oben erwähnt, stark beeinflußt wird durch das Auftreten höherwertiger Ionen, muß das Gleiche auch für $\ln f_a$ erwartet werden. —

Eine andere Methode, die experimentell gefundene Konzentrationsabhängigkeit von f_0 zu verwerten, geben Lewis und Randall [56a], S. 1119f. Ihre Formel (14) ist mathematisch identisch mit unserer (XIII′); an Stelle von (VIII′) verwenden sie eine Formel mit zwei Konstanten. — A. a. O., S. 1122ff., werden interessante Näherungsverfahren für die Auswertung der Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen gegeben; berücksichtigt werden: a) die Temperaturabhängigkeit der Schmelzwärme des Wassers, b) die Verdünnungswärme der Lösung. Für $NaCl$-Lösungen wird der so berechnete Wert f_a im Bereich von $c=6{,}1$ bis $c=6{,}12$ (gesättigt), $T=25^0$ verglichen mit elektrometrisch erhaltenen Werten; für H_2SO_4 werden außerdem ($c=0{,}01$ bis $c=20{,}0$) Messungen der Wasserdampfspannungen zum Vergleich herangezogen. Die Übereinstimmung (nur beim Gebrauch der erwähnten Näherungen!) ist sehr befriedigend, besonders bei $NaCl$. —

4. Nach diesen drei, bei starken Elektrolyten angebrachten Methoden, soll noch kurz eine einfache Berechnungsart des f_a bei schwachen Elektrolyten erwähnt werden. Hier ist $\alpha < 1$; sind c', c'' die wahren Ionenkonzentrationen, f_a', f_a'' die Aktivitätskoeffizienten der Ionen, und ist c_0 die Konzentration der undissoziierten Moleküle, so wird für den Typ $K' A'$ die strenge Gleichung (XI) zu:

$$\frac{c' \cdot f_a' \cdot c'' \cdot f_a''}{c_0} = K; \qquad \text{(XI')}$$

hier muß K für alle Werte der Bruttokonzentration c eine Konstante sein. Bildet man aber den gleichen Ausdruck ohne Verwendung der f_a', f_a'', so bekommt man in

$$\frac{c' \cdot c''}{c_0} = K_c \qquad \text{(XI'')}$$

einen Ausdruck, der mit c variiert und mit der Totalionenkonzentration wächst; da bei Annäherung an $c = 0$ die Koeffizienten f_a', f_a'' den Grenzwerten 1 zustreben, wird allerdings $\lim\limits_{c=0} K_c = K$, wodurch uns die Größe K zugänglich wird. Division der beiden Gleichungen gibt:

$$f_a = \sqrt{f_a' \cdot f_a''} = \sqrt{\frac{K}{K_c}}.$$

Die Größe K_c kann nun aber nur dann berechnet werden, wenn uns die wahren Ionenkonzentrationen in der Lösung bekannt sind; sie können z. B. bei Säuren häufig durch die katalytische Wirksamkeit direkt gemessen werden (vgl. § 12, Schluß). $c \cdot \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ist hierzu nach allem oben Gesagten kein Maß für c' oder c''. Wir mußten schon dort setzen:

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \cdot \frac{1}{f_\mu}; \quad \text{d. h.} \quad c' = c \cdot \alpha = c \cdot \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \cdot \frac{1}{f_\mu}.$$

Aus den hieraus gewonnenen Werten K_c hat Bjerrum [12] für Pikrinsäure in Methylalkohol f_a berechnet; sonst liegen wenig geeignete Messungen vor. —

5. Es ist nun wichtig, daß sich die Resultate der zwei letzten betrachteten Methoden in der gemeinschaftlichen Formel (XIV) darstellen lassen. Der Vergleich verschiedener Valenztypen von Elektrolyten und verschiedener Lösungsmittel veranlaßte Bjerrum zur Aufstellung der Näherungsformel:

$$^{10}\log f_a = -26 \cdot \frac{n^2}{\varepsilon} \sqrt[3]{C}; \qquad \text{(XIV')}$$

hier bedeutet n die Valenz der Ionen, C die Gesamtionenkonzentration (bei starken Elektrolyten in einfacher Beziehung zur Bruttokonzentration c des Elektrolyten!) und ε die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Die Abhängigkeit von ε wurde bekanntlich von Klein theoretisch gefunden [51], da ja der hier vor $\sqrt[3]{C}$ stehende Ausdruck der Konstanten k der Formel (VIII') proportional ist. Sie zeigt, daß sich die elektrischen Einflüsse viel stärker als in wäßrigen Lösungen geltend machen müssen, wenn ε kleiner ist als bei Wasser, was bei den meisten anderen Lösungsmitteln der Fall ist. — Lewis und Randall verzichten auf eine so allgemein gefaßte Näherungsformel, sondern berechnen f_a nach ihren Methoden (s. Methode 2, Schluß!) und geben [56a], S. 1132, die bis jetzt umfassendste Tabelle, die enthält:

9 Elektrolyte des Typs $K^{\cdot}A'$ (HCl, $LiCl$, $NaCl$, KCl, KOH, KNO_3, $AgNO_3$, KJO_3, $NaJO_3$),
2 „ „ „ $K^{\cdot}_2A''$ (K_2SO_4, H_2SO_4),
2 „ „ „ $K^{\cdot\cdot}A_2'$ ($BaCl_2$, $CdCl_2$),
3 „ „ „ $K^{\cdot\cdot}A''$ ($MgSO_4$, $CdSO_4$, $CuSO_4$),
1 Elektrolyt „ „ $K^{\cdot\cdot\cdot}A_3'$ ($La(NO_3)_3$).

Sie enthält die Werte aller Stoffe von $c = 0{,}01$ bis $c = 0{,}1$, einzelner bis $c = 3$.

Die Formel (XIV') ist für den Fall aufgestellt, daß ein aus zwei gleichwertigen Ionen bestehender Elektrolyt allein in der Lösung sich befindet und gilt für den Wert $f_a = \sqrt{f_a' \cdot f_a''}$; oft ist es aber nötig, die Aktivität eines einzelnen Ions zu berechnen, besonders dann, wenn sich noch andere Ionen beliebiger Valenz in der Lösung befinden. Die Frage nach der experimentellen Bestimmung von f_a' für einzelne Ionen ist wohl noch nicht als gelöst zu betrachten (s. Methode 2!). Man ist also darauf angewiesen, hierüber die naheliegendsten Annahmen zu machen und schließt von dem Verhalten des leichter zugänglichen f_a auf das der Koeffizienten f_a'. Der elektrostatische Charakter von f_a macht es nämlich wahrscheinlich, daß es in Mischungen gleichgebauter, verdünnter starker Elektrolyte wesentlich nur von der Totalelektrolytkonzentration abhängt (Beweise hierfür stellen z. B. Brönsteds Arbeiten [18], [19] dar; Lewis und Randall ziehen l. c. S. 1134ff. Messungen der EMK. solcher Ketten heran, die derartige Mischungen enthalten, außerdem Löslichkeitsbestimmungen). Die analoge Aussage für f_a' lautet (s. a. Mac Innes [67a]): f_a' ist für ein Ion identisch, wenn die vorhandenen Stoffe vom selben einfachen Typ (z. B.

$K^{\cdot}A'$) sind und die Totalelektrolytkonzentrationen der verglichenen Lösungen gleich sind. —

Für den Fall der Anwesenheit anderer Elektrolyte mit Ionen höheren Valenztyps gibt es bis jetzt zwei Berechnungsarten:

1. hat Bjerrum, wie aus den Arbeiten von Bäckström [5], S. 222 und Gjaldbaeck [32], S. 269 zu entnehmen ist, eine Annäherungsformel für den Koeffizienten eines einzelnen Ions aufgestellt; sie lautet:

$$ {}^{10}\log f_a' = -k \cdot n(\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + \cdots) \sqrt[3]{C}; \qquad \text{(XIV'')}$$

hier bedeutet n die Valenz des einen betrachteten Ions; C ist die totale Ionenkonzentration in Grammäquivalenten pro Liter; α_1 ist der Bruchteil von C, der von einwertigen Ionen herrührt, α_2 der Bruchteil der zweiwertigen usw. k ist eine Konstante, die in wäßriger Lösung etwa 0,3 beträgt. Die Formel soll genügen, die nötigen Werte von f_a für Elektrolyte und Ionen im Bereich verdünnter Lösungen etwa bis $c = 0{,}1$ mit hinreichender Näherung zu ermitteln. Besonders einfach ist die Rechnung für starke Elektrolyte, da hier C ein einfaches Vielfaches der Bruttokonzentration darstellt. —

2. definieren Lewis und Randell [56a], S. 1141, eine neue Größe, die „Ionenstärke" (ionic strength) einer Lösung. Man erhält sie als

$$\mu = \frac{n_1{}^2 \cdot c_1 + n_2{}^2 \cdot c_2 + \cdots}{2},$$

wo n_1, n_2 ... die Valenzen; c_1, c_2 ... die molaren Konzentrationen der einzelnen Ionengattungen bedeuten. Nach ihnen ist f_a eines Elektrolyten in allen Lösungen mit gleichem μ identisch und sie halten es für erlaubt, dieses (experimentell einigermaßen gestützte, s. l. c. S. 1142) Prinzip auch auf die Koeffizienten f_a' anzuwenden. Hat man einmal für ein Ion die Abhängigkeit des f_a' von μ festgestellt, so ist hieraus f_a' für beliebige Mischungen sofort zu entnehmen, wenn μ angegeben werden kann. Hieraus folgt auch leicht eine Regel, die Aktivitäten solcher Stoffe zu berechnen, die man nicht direkt ermittelt hat, und zwar aus Werten von f_a von Stoffen mit gemeinschaftlichen Ionen, von übrigens beliebigem Valenztyp (l. c. S. 1146). —

Zu diesen Annahmen wird noch die ebenfalls von Mac Innes vertretene hinzugefügt, daß f_a' für die Ionen $K^{\cdot}$ und Cl' in verdünnter Lösung praktisch gleich ist (auch Bjerrum [12] äußert diese Ansicht); hiermit wird eine Tabelle der Werte f_a' für die folgenden Ionen aufgestellt:

$H^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Tl^{\cdot}$; $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$; $La^{\cdot\cdot\cdot}$, $(OH)'$, Cl', Br', J', NO_3', ClO_3', BrO_3', JO_3'; SO_4''; $[Fe(CN)_6]''''$. —

Man wird die Näherung, die in der Benutzung dieses Koeffizienten besteht, nach allem schon Gesagten nicht verkennen; trotzdem läßt sich zeigen, daß schon die Einführung dieser leicht zugänglichen Größe darin ihren großen Nutzen erweist, daß eine ganze Reihe früherer Anomalien der starken Elektrolyte verschwinden. Eine Anzahl wichtiger Beispiele sei dafür im folgenden gegeben.

Wesentliche Züge der neuen Ansicht sind hierbei:

1. c' ist stets größer als a, d. h. die wahre Ionenkonzentration zeigt einen Überschuß gegenüber dem Zahlenwert der Aktivität, der ihr Verhalten im chemischen Gleichgewicht regelt;

2. neben der Totalionenkonzentration müssen die Valenzen der beteiligten Ionen eine bestimmende Rolle in diesem Verhalten spielen. —

§ 14. Anwendungen des Aktivitätskoeffizienten f_a. — A. Homogene Gleichgewichte.

Verdünnungsgesetz. — Zunächst muß man daran erinnern, daß bei den hier einschlägigen Konzentrationen ein Dissoziationsgleichgewicht starker Elektrolyte praktisch ohne Berücksichtigung bleiben kann. Wie die Dissoziation schwacher Elektrolyte aufgefaßt und berechnet werden muß, wurde bei der letzterwähnten Bestimmungsmethode (4.) von f_a besprochen (s. S. 181). Streng gilt hiernach das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nur für verschwindende Ionenkonzentrationen; das Wachstum einer Größe wie K_c ist eine Forderung der Bjerrumschen Ansicht und die nach (III″) berechnete Größe K wird auch immer mit der Konzentration zunehmen, wenn $f_\mu > f_a$ ist; hierfür liegt, soweit man bis jetzt urteilen kann, eine gewisse allgemeine Wahrscheinlichkeit vor. Bei genauerer Untersuchung des Verdünnungsgesetzes schwacher Elektrolyte, besonders der schwachen Säuren tritt der Näherungscharakter von f_a hervor und verlangt weitere theoretische Überlegungen (§ 15). —

Andere homogene Gleichgewichte. Sind nur starke Elektrolyte im Spiele, so kann man von der Berücksichtigung irgendwelcher Umsetzungen absehen; der Dissoziationsgrad aller miteinander gemischten Stoffe bleibt praktisch Eins, wie ja auch Brönsteds [19] Berechnung ergab (s. § 11, S. 160). Die Eigenschaften der Mischung sind im wesentlichen durch eine Änderung der Totalionenkonzentration bestimmt, siehe z. B. die Berechnung von f_μ für Gemische bei Schreiner [93], S. 107. — Sind aber auch schwache Elektrolyte beteiligt, so muß man die Gleichgewichte nach der Formel (XI) berechnen und die der Gesamtionenkonzentration entsprechenden Werte von f_a ein-

führen. Als Beispiel betrachten wir zuerst den Zusatz eines starken ionengleichen Elektrolyten zu der Lösung eines schwachen, dann den Zusatz eines starken ionenfremden Elektrolyten.

a) Sind c', c'' die Konzentrationen der beiden Ionen eines schwachen Elektrolyten, $\bar{c}$ die Konzentration der undissoziierten Moleküle und nehmen wir für den Augenblick die Gültigkeit der Formel (III) an — um einen Vergleich der Aussagen der beiden Theorien zu ermöglichen — so ist hiernach stets:

$$\frac{c'}{\bar{c}} = \frac{K}{c''};$$

dieser Quotient ist ein Maß für die relative Menge der Ionen im Vergleich zu der der Neutralmoleküle; sorgt man durch geeigneten Zusatz eines ionengleichen Elektrolyten dafür, daß die Konzentration des zweiten Ions um x auf $c'' + x$ steigt, so gilt für diesen Fall:

$$\frac{c_1'}{\bar{c}_1} = \frac{K}{c'' + x},$$

d. h. die Dissoziation wird in bestimmter Weise vermindert und bei hinreichend großem x müßte sie beliebig stark abnehmen. — Nach den neuen Ansichten gelten genau die gleichen Beziehungen für die Aktivitäten; bleibt man aber bei der Rechnung mit Konzentrationen, so muß man die Größe K_c einführen, die mit der Gesamtionenkonzentration $2c' + x$ wächst; die Verminderung der wahren Ionenkonzentration fällt hiernach also viel geringer aus, als nach der ersten Ansicht zu erwarten war, besonders bei den hohen Ionenkonzentrationen. Da die katalytische Wirkung z. B. des Wasserstoffions seiner wahren Konzentration proportional ist, kann hiermit eine Erklärung für den Überschuß der katalytischen Wirkung über die früher berechnete (s. S. 156) gegeben werden. Bjerrum hat diese Aufklärung der Neutralsalzwirkung bei schwachen Säuren an einem Beispiel mit Erfolg durchgeführt [12], S. 327. Hiernach braucht man die Annahme einer katalytischen Wirkung undissoziierter Säuremoleküle auch hier nicht zu machen. —

b) Beim Zusatz eines ionenfremden starken zu einem schwachen Elektrolyten ist zu unterscheiden, ob die durch die Kombination der mindestens 4 Ionen neu möglichen Elektrolyte lauter starke sind oder ob hierbei ein schwacher neu gebildet wird. Der erste Fall ist der einfachere und wir haben ein Beispiel dafür in Wasser, dem ein Neutralsalz, z. B. KCl zugesetzt wird. Die Wirkung ist einfach eine Verminderung der Aktivitätskoeffizienten aller Ionen durch die gesteigerte

Gesamtionenkonzentration; also qualitativ dieselbe Erscheinung wie die Inkonstanz von K_0, nur daß oben (s. S. 181) diese Inkonstanz allein durch die Konzentration der aus dem schwachen Elektrolyten stammenden Ionen bewirkt wurde. Die wahre Dissoziation des Wassers muß also durch Salzzusatz steigen; Brönsted [20] berechnet, daß K_0 bei einer KCl-Lösung der Konzentration 0,1 etwa das Doppelte des Wertes für reines Wasser betragen muß. Es ist dies eine ungezwungene Erklärung dafür, was Arrhenius [4] als Erhöhung der Dissoziationskonstante einer schwachen Säure durch Salzzusatz bezeichnet hat. — Noch ein anderes Beispiel für ionenfremden Zusatz sei hier besprochen, wenn auch für seine genauere Behandlung eine Verfeinerung der Theorie nötig ist, die wir erst zum Schluß streifen werden. In der von Michaelis und Gyemant [69] publizierten Arbeit handelt es sich um die Ausnutzung der Farbtiefe eines schwachen Elektrolyten — des Indikators — zur Messung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration einer Lösung. Der eigentliche Grund der Farbänderung ist allerdings eine chemische Umlagerung, die hier aber so rasch erfolgt, daß sie den Fortschritt des elektrolytischen Dissoziationsprozesses gut charakterisieren kann. Der Zusatz eines ionenfremden Neutralsalzes — die Kenntnis dieses Einflusses hat auch praktische Bedeutung — ruft nun eine Änderung der Farbtiefe des Indikators hervor (Salzfehler); diese Tatsache selbst ist allerdings auch nach der früheren Ansicht zu erwarten, da nach ihr der chemische Umsatz (s. S. 148) der Ionen zu den neu möglichen Neutralmolekülen das Dissoziationsgleichgewicht verschiebt. Michaelis konnte die dieser Ansicht entsprechende Rechnung soweit durchführen, daß sie ganz bestimmte Aussagen über die Abhängigkeit dieser Verschiebung ergab, z. B. von dem Vorzeichen der Ionenladungen, von den Valenzen usw. Andererseits hat er die Folgerungen der Bjerrumschen Auffassung gezogen, wonach nicht der Umsatz an der Dissoziationsverschiebung schuld ist, sondern allein die Änderung des elektrischen Zustandes der Lösung. Die Aussagen beider Theorien sind so verschieden, daß die experimentelle Prüfung sehr erleichtert war. Sie fiel sehr zugunsten der Bjerrumschen Ansicht aus. —

B. Heterogene Gleichgewichte. (Löslichkeitsbeeinflussungen.) Brönsted [20] hat es in dem 1. Teil seiner „Studien über Löslichkeit" unternommen, die Folgerungen zu entwickeln, die für diese Fragen eine rein thermodynamisch begründete Einführung des Aktivitätskoeffizienten nach sich zieht. Wenn auch hierdurch seine Resultate ganz unabhängig sind von einer speziellen Ansicht über den Grund der Existenz von f_a

betont er doch selbst, wie gut seine Ausführungen durch die spezielle Bjerrumsche Vorstellungsweise erläutert werden und wir wollen sie hier von vornherein in diesem Sinn betrachten. Er benutzt in diesem 1. Teil durchaus dieselbe Annäherung für f_a wie wir bisher, setzt also voraus, daß f_a für Ionen gleicher Wertigkeit praktisch gleich ist.

Die Grundlage der Theorie wird der strenge Satz von der Konstanz des Aktivitätenproduktes der Ionen des zu untersuchenden schwerlöslichen Salzes. Sind a' und a'' die Aktivitäten dieser Ionen, so heißt dies also:

$$a' \cdot a'' = c' \cdot f_a' \cdot c'' \cdot f_a'' = c' \cdot c'' \cdot f_a^2 = \text{const.} \qquad \text{(XV)}$$

Qualitativ heißt dies: je kleiner f_a wird (d. h. je größer die Totalionenkonzentration und je mehr höherwertige Ionen vorkommen), desto größer müssen die Konzentrationen werden, um in (XV) Konstanz zu gewährleisten; die (analytisch bestimmte) Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt erscheinen also mit diesen Größen gesteigert.

Durch Logarithmieren wird aus (XV):

$$\overset{10}{\log}(c' \cdot c'') = -2 \overset{10}{\log} f_a + \text{const.}$$

Wird hier für $-\overset{10}{\log} f_a$ der aus (XIV) folgende Näherungswert

$$-\overset{10}{\log} f_a = h \cdot \sqrt[3]{c_t}$$

gesetzt, wo c_t die Bruttokonzentration des gelösten Salzes bedeutet, so folgt daraus:

$$\overset{10}{\log}(c' \cdot c'') = 2h \cdot \sqrt[3]{c_t} + \text{const.} \qquad \text{(XVa)}$$

Dies ist die Näherungsform des Gesetzes, nach dem das Produkt der „wahren Ionenkonzentrationen" zunimmt; die Zunahme des früher benutzten Produktes ist natürlich eine andere, da ja dort die Ionenkonzentrationen durch die Werte $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ gemessen waren, während jetzt die Ionenkonzentrationen einfach den Bruttokonzentrationen der gelösten Salze gleich sind, die durch chemische Analyse ermittelt werden.

Ist das gelöste schwerlösliche Salz allein in der Lösung vorhanden, so ist $c_t = c' = c'' = s_0$; und aus (XVa) folgt hiermit der Wert für const. in der Gleichung:

$$\overset{10}{\log} s_0^2 - 2h \sqrt[3]{s_0} = \text{const.} \qquad \text{(XVb)}$$

Wird nun durch Zugabe eines ionengleichen starken Elektrolyten die Konzentration des einen Ions, z. B. c'', gesteigert, so ergibt sich

folgende Rechnung: c, die Bruttokonzentration des zugesetzten Salzes ist in allen praktischen Fällen groß gegen s_0, da nur schwerlösliche Salze untersucht werden; c'' kann also gleich c gesetzt werden; die Konzentration des nicht gemeinsamen Ions c' ist gleich der (meist zurückgedrängten) Löslichkeit s; und die Gesamtkonzentration c_t der Lösung an Salz ist wieder genügend genau gleich c an Stelle von $c+s$; daher auch: $c_t = c = c''$; Einsatz aller dieser Werte in (XVa) ergibt:

$$^{10}\log(s \cdot c_t) = 2h\sqrt[3]{c_t} + \text{const.} \qquad \text{(XVc)}$$

Vergleich mit b) gibt:

$$^{10}\log\frac{s \cdot c_t}{s_0{}^2} = 2h(\sqrt[3]{c_t} - \sqrt[3]{s_0}), \qquad \text{(XVd)}$$

und der Vergleich bei zwei verschiedenen Bruttokonzentrationen c_{t1} und c_{t2}:

$$^{10}\log\frac{s_1 \cdot c_{t1}}{s_2 \cdot c_{t2}} = 2h(\sqrt[3]{c_{t1}} - \sqrt[3]{c_{t2}}). \qquad \text{(XVe)}$$

Es interessiert hier besonders die Abhängigkeit der Löslichkeit s von c und c_t. Differenziert man (XVd) nach c_t, so bekommt man:

$$\frac{d\ln s}{d\ln c_t} = \frac{h}{0{,}6515} \cdot \sqrt[3]{c_t} - 1. \qquad \text{(XVf)}$$

Bei sehr kleinem c_t heißt dies, daß $s \cdot c_t$ annähernd konstant bleibt, daß also hier immer eine Verminderung der Löslichkeit durch ionengleichen Zusatz stattfindet, was ja auch die frühere Theorie aussagt. Gelangt man aber zu größeren Werten von c_t, so bekommt das erste Glied der rechten Seite von (XVf) immer größeren Einfluß; wird schließlich der Wert rechts Null, so erreicht die Löslichkeitskurve ein Minimum. Wird auch dies noch überschritten, so steigt bei ionengleichem Zusatz von da ab die Löslichkeit mit der Totalkonzentration der Lösung, ein völlig neues Resultat. Seine Erklärung ist folgende: steigert man in (XV) c'' langsam, so nimmt zunächst f_a nur wenig ab, und c' muß kleiner werden; geht man aber zu größeren Totalionenkonzentrationen über, so wird der Abfall von f_a immer stärker und schließlich nimmt dieser Einfluß in (XV) so überhand, daß zur Aufrechterhaltung der Konstanz von $a' \cdot a''$ auch c' nicht mehr abzunehmen braucht, sondern sogar zunehmen muß. Die Lage dieses Minimums der Löslichkeitskurve (s als Funktion von c_t!) hängt nach (XVf) wesentlich von der Stoffkonstante h ab; daß h aber fast

ausschließlich von den Valenzen der beteiligten Ionen abhängig ist und mit diesen sehr stark variiert, sieht man schon aus den Formeln (XIV). In der hier benutzten Formel hat h für binäre Elektrolyte mit nur einwertigen Ionen etwa den Wert $\frac{1}{3}$, mit nur zweiwertigen $\frac{4}{3}$, mit nur dreiwertigen 3. Aus diesen Näherungszahlen berechnet Brönsted die ungefähre Lage des Minimums bei den Typen $K^{\cdot}A'$, $K^{\cdot\cdot}A''$ und $K^{\cdot\cdot\cdot}A'''$; er findet hierfür folgende Totalkonzentrationen c_t, von denen ab also Steigerung des s eintritt: $c_t = 7{,}5$; 0,12; 0,01. Bei den beiden letzten Typen muß es also in experimentell leicht erreichbaren Gebieten aufzufinden sein; es ist für den Fall $K^{\cdot\cdot}A''$ auch tatsächlich verifiziert worden. Auch berechnet Brönsted die Kurven für s als Funktion von c unter Berücksichtigung, daß $c_t = s + c$. — Die Verwertung der experimentellen Löslichkeitsbestimmungen geschah so, daß die zur Darstellung von s mit (XVd) bestgeeignete Größe h errechnet wurde; es zeigt sich der Gang der Löslichkeiten in vorzüglicher Übereinstimmung mit dieser Formel und die ermittelten h passen gut zu den Werten, die man aus Gefrierpunktsbestimmungen erwarten muß (s. die Ableitung der Formel [XIV]). Aus dieser Theorie ergibt sich außerdem noch eine ganz zwanglose Erklärung der oben (S. 149) erwähnten, besonders von Harkins erforschten Anomalie des Typs $K^{\cdot\cdot}A_2'$ [20].

Auch die Brönstedsche Behandlung des Einflusses ionenfremder Zusätze ergibt, trotzdem die zugrundegelegten Annahmen ausgesprochene Näherungen sind, gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Da nur Ionen starker Elektrolyte vorkommen, findet kein Umsatz statt; lediglich die Verminderung der Ionenaktivitäten durch Steigerung der Totalionenkonzentration und das Auftreten höherer Ionenladungen genügt zur Beschreibung der Erfahrungstatsachen. Es bleibt hier stets $c' = c'' = s$ und (XVa) wird zu:

$$^{10}\log s = h\sqrt[3]{c_t} + \text{const.}; \qquad \text{(XVg)}$$

ebenso (XVb) zu

$$^{10}\log s_0 = h\sqrt[3]{s_0} + \text{const.}; \qquad \text{(XVh)}$$

was zusammen ergibt:

$$^{10}\log \frac{s}{s_0} = h(\sqrt[3]{c_t} - \sqrt[3]{s_0}). \qquad \text{(XVi)}$$

Klar ist hier, daß in allen Fällen die Löslichkeit s mit c_t steigen muß; die Steilheit dieses Anstiegs ist aber eng verbunden wieder

mit der für den Valenztyp charakteristischen Größe h; auch ist sie natürlich abhängig von s_0. Hierfür hat Brönsted ebenfalls zahlreiche Kurven geliefert. Die Prüfung der Typen $K^{\cdot}A'$ und $K^{\cdot\cdot}A''$ ergab eine sehr gute Übereinstimmung der Formel (XVi) mit der Beobachtung; als Beispiele wurden meist anorganische Komplexsalze gewählt. —

Auf die außerordentlich interessanten weiteren Folgerungen mehr theoretischer Art, die Brönsted aus seinen Ergebnissen weiter gezogen hat, kann hier nicht eingegangen werden; sie betreffen die Trennung einer Elektrolytlösung in zwei flüssige Phasen, deren Bildung wieder eine nur aus der neuen Ansicht zu erschließende Tatsache ist, die eine Besonderheit der höherwertigen Ionen darstellt; dann die Auffassung anderer bisher ungeklärter Erscheinungen an Elektrolyten, die aber schon mit mehr ins einzelne gehenden Annahmen über den Näherungscharakter des bisher benützten Koeffizienten f_a zusammenhängen. —

C. Messungen der freien Energie. — In die Formel für Umwandlungsaffinitäten ist der Quotient der beiden Aktivitätenprodukte einzusetzen. Eine vollständige Berechnung dieser Produkte von Calcit und Aragonit hat Bäckström [5] S. 222ff. durchgeführt; seine Resultate stimmen mit anderen, später zu nennenden gut überein, was recht zufriedenstellend ist, da ein sehr verwickeltes Gleichgewicht zu berechnen war und das Anwendungsgebiet der Näherungsformeln für f_a manchmal überschritten wurde. — Für die EMK. von Konzentrationsketten fand Bjerrum [12] bei KCl durch Anwendung des Quotienten $\frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{f'_{a1}}{f'_{a2}}$ gute Übereinstimmung mit früher [10] gemessenen Werten, im Bereich $c = 0{,}01$ bis $c = 0{,}1$. — Einen durch besondere Klarheit der Verhältnisse ausgezeichneten Grenzfall hat Brönsted [18], [19] theoretisch und experimentell durchgearbeitet und als „Anwendbarkeit der Gasgesetze auf starke Elektrolyte in stark ionenhaltigen Lösungsmitteln" gekennzeichnet. Die Übereinstimmung dieser Erscheinungen mit Bjerrums Ansichten folgt schon aus den qualitativen Erläuterungen, die wir oben (S. 151) gegeben haben; tatsächlich ist im Ausdruck $\frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{f'_{a1}}{f'_{a2}}$ bei praktisch gleicher Totalionenkonzentration für dasselbe Ion (z. B. $Cd^{\cdot\cdot}$) $f'_{a1} = f'_{a2}$ und die für E maßgebende Größe wird $\frac{c_1}{c_2}$, der Quotient der Bruttokonzentrationen. Analoges gilt für die Affinitätsbestimmung aus Löslichkeiten in solchen Lösungsmitteln. —

Aus allen diesen vielseitigen Beispielen geht wohl mindestens das eine hervor, daß die Verwendung des Koeffizienten f_a geeignet ist, eine ganze Reihe bisher üblicher physikalisch-chemischer Rechnungsverfahren mit scheinbar gutem Erfolge zu ändern. Ein abschließendes Urteil über die Brauchbarkeit dieser Verfahren, die wahrscheinlich nur eine erste Näherung darstellen, wird aber erst nach weiteren experimentellen Prüfungen möglich sein. —

§ 15. Die Hydratation der Ionen. Der bisher gebrauchte Koeffizient f_a besitzt durchaus Näherungscharakter. Wir haben diese Schwierigkeit schon oben betont und wollen zum Schluß zeigen, in welcher Weise Bjerrum versucht hat [13], wenigstens den einen der erwähnten Einflüsse quantitativ zu behandeln; es ist dies die Frage, wie eine Bindung von Molekülen des Lösungsmittels an die Ionen bei der Deutung bestimmter Ionenvorgänge zu berücksichtigen ist. So sicher eine solche Bindung aus vielen physikalischen und chemischen Gründen bei vielen Ionen angenommen werden muß, so wenig entschieden ist bis jetzt noch die Frage, wie man sich diese Bindung vorzustellen hat, ob eine mehr physikalische Bindung vorliegt, oder ob eine chemische Verbindung des Ions mit dem Lösungsmittel existiert, wie wir sie von den kristallisierten Hydraten und den Aquokomplexen her kennen. Die einfachste thermodynamische Beschreibung des Vorgangs ermöglicht bis jetzt wohl die von Bjerrum benutzte Vorstellung der Bildung chemischer Komplexe, die — in verdünnter wäßriger Lösung — eine für das betreffende Ion charakteristische durchschnittliche Zahl m gebundener Wassermoleküle enthalten. Die Zahl m kann, wenn man die gewählte spezielle Vorstellung auch nur zum Teil oder gar nicht als den Tatsachen entsprechend ansieht, als eine Größe angesehen werden, die den spezifischen Einfluß des betreffenden Ions auf das Wasser in gewissem Maße kennzeichnen kann. Wir werden m kurz als Hydratationsgrad bezeichnen. Alle bisher für Ionen als selbständige Moleküle gemachten Ausführungen gelten nach der Bjerrumschen Auffassung für die Ionenhydrate; für sie ist x zu berechnen und f_a zu benutzen. Bei Vorgängen, wo man die Existenz eines wasserfreien Ions annehmen muß, sind entsprechend korrigierte Berechnungen anzustellen. —

Die „scheinbare" Aktivität der Ionen. Die praktische Wichtigkeit der Hydratationskorrektur beruht darauf, daß wir es bei vielen Ionenvorgängen zu tun haben mit dem Übergang eines Ions vom hydratisierten Zustand in den wasserfreien und umgekehrt, oder auch mit einem Wechsel der Hydrationsstufe. Die wichtigsten Beispiele

hierfür sind folgende: a) im Dissoziationsgleichgewicht eines schwachen Elektrolyten, der ein hydratisiertes Ion abspaltet (also z. B. einer schwachen Säure, die das hydratisierte $H^{\cdot}$-Ion abspaltet), ist der maßgebende Vorgang die Abspaltung oder Aufnahme des wasserfreien Ions; b) im Lösungsvorgang eines nicht hydratisierten Ionengitters bildet sich ebenso das Gleichgewicht zwischen freien wasserlosen und hydratisierten Ionen aus; c) der Übergang eines Ions aus einer umkehrbaren Elektrode in die Lösung ist ebenso zu betrachten; das Elektrodenpotential ist das Maß für die Arbeit, die für die Abtrennung des wasserfreien Ions nötig ist und hängt also direkt nur mit der Aktivität dieser Form der Ionen zusammen. Die durch Messungen von Indikatoren (siehe a) und an Wasserstoffelektroden (siehe c) erhaltenen Werte A der Aktivität gelten also nur für das wasserfreie Ion, das bei einigermaßen stabilen Hydraten nur in verschwindender Konzentration in der Lösung tatsächlich vorhanden sein kann. Die Aktivität a des praktisch allein in der Lösung vorhandenen Hydrates, ist natürlich von A verschieden, und Bjerrum nennt deshalb A die „scheinbare" (apparente) Aktivität des Ions. Auch diese Aktivität ist von der Konzentration der Ionen abhängig und verschieden von der Aktivität gleichkonzentrierter Neutralmoleküle. Es kann also hier ein Koeffizient F_a der „scheinbaren Aktivität" definiert werden; das Produkt $c' \cdot F_a$ soll weiterhin als scheinbare Aktivität des betreffenden Ions bezeichnet werden. —

Konzentrationsabhängigkeit von F_a; Hydratationsgrad. Ist $K^{\cdot}$ ein beliebiges Ion, so gilt für die Hydratation die Gleichung:

$$K^{\cdot} + m H_2O \leftrightarrows (K \cdot m H_2O)^{\cdot}.$$

Der Hydratationsgrad m scheint wesentlich von der Natur des Ions abhängig. In verdünnten Lösungen kann er von der Konzentration des Ions nur sehr wenig abhängen, s. z. B. Nernst [73], S. 541; jede Berechnungsmethode dieser Zahl muß also einigermaßen konstante Zahlen in diesem Konzentrationsbereich ergeben. Ist a die Aktivität des Ionenhydrates, ξ die des Wassers in der Lösung und A die Aktivität des wasserfreien Ions, so muß nach der Gleichung (XI) für das Hydratationsgleichgewicht gelten:

$$\frac{A \cdot \xi^m}{a} = K;$$

woraus folgt, daß das Produkt $A \cdot \xi^m$ ein Maß für a abgibt; d. h.

$$A \cdot \xi^m \sim a.$$

Wir wissen, daß ξ durch den Quotienten $\frac{p}{p_0}$ (s. S. 176) gemessen wird, und hieraus erklären sich schon qualitativ einige merkwürdige Erscheinungen, die Harned an Wasserstoffelektroden beobachtet hat [41], [42]. Er maß die Potentiale von Lösungen, in denen die Konzentration an HCl konstant gehalten wurde, während der Gehalt an verschiedenen Neutralsalzen stark variiert wurde; er fand, daß die (scheinbare) Aktivität des $H^{\cdot}$-Ions in einer 3,0 m. KCl-Lösung z. B. nahezu verdoppelt war, gegen die Aktivität in der reinen Säurelösung. Schreibt man die letzte Beziehung:

$$A \sim a \cdot \left(\frac{p_0}{p}\right)^m,$$

so sieht man, daß hier die Potenz des Bruches $\frac{p_0}{p}$, der stets > 1, eine solche erhöhende Wirkung auf A hervorbringt, denn p nimmt bei höheren Totalsalzkonzentrationen stark ab. Auch enthält diese Beziehung die wichtigsten Angaben über den gesamten Verlauf der Funktion F_a mit steigender Konzentration c: bei sehr geringen Konzentrationen ist $\frac{p_0}{p}$ nahezu 1 und der Verlauf von F_a wird fast derselbe sein wie der von f_a, d. h. F_a wird zuerst mit wachsender Konzentration c abnehmen; nach und nach wird sich aber der steigernde Einfluß des zweiten Faktors bemerkbar machen und die Kurve für F_a wird deutlich über der von f_a verlaufen; schließlich erreicht F_a, als Resultat der beiden konkurrierenden Einflüsse ein Minimum, dessen Lage wesentlich von m abhängt, um dann bei konzentrierteren Lösungen wegen des jetzt recht erheblichen Wertes von $\frac{p_0}{p}$ rasch zu steigen. Harneds Resultate stehen damit im Einklang.

Quantitativ hat Bjerrum diesen Sachverhalt benutzt, um den Hydratationsgrad m der Chlorwasserstoffsäure zu berechnen. Ist A z. B. aus Potentialmessungen bekannt, kennt man a als $x \cdot f_a$, wenigstens in guter Annäherung, und schließlich $\frac{p}{p_0}$, das ja mit f_0 eng zusammenhängt, so ist damit ein Weg zur Berechnung von m eröffnet; außer diesem gibt es noch andere Verfahren, die auf diese Anschauungen begründet sind, und die gleichfalls von Bjerrum ausführlich wiedergegeben sind [13]. Um den Einfluß der Assoziation des Wassers zu studieren, wird eine Rechnung unter der Voraussetzung vollständiger Assoziation durchgeführt. Immer ergibt sich aber, als gewisse Be-

stätigung der Richtigkeit dieser Grundansichten, ein recht befriedigend konstanter Wert des Hydratationsgrades m, wie dies in verdünnten Lösungen der Fall sein muß. Die Resultate weichen allerdings ziemlich stark ab von den bisher für wahrscheinlich gehaltenen Werten; Lenard [53][1]) findet z. B. aus Berechnungen aus der Ionenbeweglichkeit für das Verhältnis der Hydratationen von $H^{\cdot}$ und Cl' angenähert den Wert 1,4 : 6; Bjerrum erhält die absoluten Zahlen etwa 8 und 2. Andere Werte nach Bjerrums Berechnungen sind: für $K^{\cdot}$ — ca. 0; für $Ca^{\cdot\cdot}$ — ca. 17 Mol. H_2O. — Der Einfluß der Hydratation ist also bei dem wichtigen H-Ion recht groß und muß bei den oben angeführten Vorgängen bei Säuren berücksichtigt werden. —

Anwendung der Hydratationskorrektur. — A. Homogene Gleichgewichte. Die Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes der Essigsäure hat Schreiner geliefert [91], [93]; man findet hier ein vollständig durchgeführtes Beispiel der neuen Rechnungsart. Maßgebend ist der Vorgang:

$$CH_3 \cdot COOH + 8\,H_2O = (CH_3COO)' + (H \cdot 8\,H_2O)^{\cdot}.$$

(XI) liefert hierfür:

$$\frac{a_{Ac'} \cdot a_{H^{\cdot}}}{a_S \cdot a_{H_2O}^{8}} = K;$$

diese Konstante findet Schreiner gültig für den sehr weiten Konzentrationsbereich von $c = 0{,}0005$ bis $c = 2{,}55$. Schreiner gewinnt den wahren Dissoziationsgrad aus $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ durch seine Viskositätskorrektion und durch f_μ; dieser Koeffizient nimmt allerdings hier nur geringe Werte an. —

B. Heterogene Gleichgewichte (Löslichkeitsbeeinflussung). Mit Brönsted kann man zwar durch Einführung von f_a die Grundzüge der Löslichkeitsbeeinflussung in verdünnten Ionenlösungen im wesentlichen darstellen; bei konzentrierten Lösungen darf man aber die Steigerung von F_a mit wachsendem $\frac{p_0}{p}$ nicht mehr vernachlässigen; eine Steigerung des Aktivitätskoeffizienten bedeutet aber eine Verringerung der Löslichkeit und so führt die Berücksichtigung dieser Wirkung, die die Ionen auf die Aktivität des Wassers ausüben, zur ungezwungenen Auffassung eines Effektes, den der Chemiker beim Arbeiten

1) Hier und bei Nernst [73], S. 440ff. auch ältere Literatur zur Hydratationsfrage.

mit schwachen Elektrolyten als „Aussalzen" zu bezeichnen pflegt. Aus gleichen Voraussetzungen leitet Brönsted im II. Teile seiner Löslichkeitsstudien [21] eine Methode ab, den Unterschied in der Hydratation zu berechnen, den zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion aufweisen. Seine Resultate beziehen sich allerdings auf Lösungen sehr hoher Totalionenkonzentration. Hierfür findet er, daß KCl, KBr, KJ unter sich gleich hydratisiert sind, ebenso die Gruppe KNO_3, $KClO_3$, KJO_3; als Lösungsmittel dienten konzentrierte KOH-Lösungen.

C. EMK. von Wasserstoffelektroden. An den elektrometrisch allein erhältlichen Werten $\varDelta$ sind entsprechende Korrekturen anzubringen, um hieraus die Aktivität a und die wahre Konzentration c' des Ionhydrats zu berechnen. Bjerrum [13] hat aus Potentialmessungen von Ellis [26] Interpolationsformeln für F_a von HCl berechnet, die natürlich komplizierter sind als die für f_a. Hierauf ist eine Reduktionsmethode von Meßresultaten zu gründen; sie wird von Bjerrum und Gjaldbaeck [14] an einem Beispiel entwickelt; auch Schreiner [92], S. 190, bespricht sie ausführlich. Der Nullwert E_0 der Normalwasserstoffelektrode gegen die Normalkalomelelektrode muß geändert werden. Der frühere Wert E_0 bezog sich auf eine Lösung der H-Ionenkonzentration 1; der neue Wert bezieht sich auf die scheinbare H-Ionenaktivität 1 und ist etwas kleiner als der frühere. — Bewährt hat sich die neue Rechnungsweise bis jetzt recht gut. Zunächst haben Bjerrum und Gjaldbaeck [14] im Verlauf von Studien, die zur Aufklärung der physikalischen Chemie des Erdbodens unternommen wurden, die H-Ionenkonzentrationen einer mit $CaCO_3$ gesättigten Lösung bei Variation des CO_2-Drucks und der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration untersucht. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion, nach der neuen Methode berechnet, ergab sich als vorzüglich konstant; außerdem wurden die beiden Modifikationen — Calcit und Aragonit — als feste Phasen angewandt; hieraus folgte ein Wert für deren Umwandlungsaffinität, der mit den zuverlässigsten anderen Werten in guter Übereinstimmung ist (s. Bäckström [5], S. 219). — Eine ähnliche Untersuchung hat Gjaldbaeck [32] über $MgCO_3$ ausgeführt; hier sind schon wegen der zahlreichen festen Hydrate verwickeltere Verhältnisse zu behandeln; die fraglichen Reaktionskonstanten, Löslichkeiten usw. ergeben sich aber in guter innerer Übereinstimmung. — Weiter sind aus elektrometrisch ermittelten H-Ionenkonzentrationen auch Dissoziationskonstanten schwacher Säuren nach der neuen Methode berechnet worden. Schreiner [92] benutzt ältere Messungen [102], [60], um die Dissoziationskonstante der Essigsäure zu gewinnen; sie ergibt sich — bei Berück-

sichtigung aller Korrekturen — als innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit der aus Leitfähigkeitswerten ermittelten Konstanten (s. dagegen S. 145!); besonders stark zugunsten der neueren Ansicht spricht der Umstand, daß die elektrometrischen Messungen bei ziemlich reichlichem Zusatz von Neutralsalzen angestellt wurden, die Totalionenkonzentration war also ziemlich hoch. Hiermit erreicht der Einfluß der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen eine recht erhebliche Größe und nur die Berücksichtigung dieser Kräfte, im Verein mit der neuen Verwertung der elektrometrischen Messungen führt zum Verschwinden der auffälligen Diskrepanz, die früher bestand. — Die Dissoziationskonstante der physiologisch wichtigen Azetessigsäure ist mit der neuen Methode von Widmark [105] berechnet worden; der erhaltene Wert stimmt gut zu dem aus katalytischen Messungen berechneten. —

Über den Einfluß der Hydratation der Ionen liegen also schon Anhaltspunkte vor; von den anderen Momenten, die den Näherungscharakter von f_a bedingen, kann dies bis jetzt noch nicht gesagt werden. So ist die Frage nach dem Einfluß, den die zweifellos verschiedene Größe der Ionen und ihre ganz verschiedenen spezifischen Strukturen auf ihre Aktivität ausüben, noch in keiner Weise geklärt. Andererseits liegt vielleicht die Möglichkeit vor, aus Aktivitätsmessungen diese jetzt im Vordergrunde des Interesses stehenden Faktoren auf einem unabhängigen Wege zu erforschen. —

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. J. Stark für die Anregung zur Abfassung vorstehenden Berichts zu danken, ebenso Herrn Prof. H. v. Halban für die Mühe einer gründlichen Durchsicht; schließlich der Kékulé-Bibliothek in Leverkusen für die zeitweise Überlassung kostbarer ausländischer Literatur. —

Würzburg, 14. Juli 1921.

(Eingegangen 19. Juli 1921.)

Besprechungen.

M. v. Laue, Die Relativitätstheorie. II. Bd. Die allgemeine Relativitätstheorie und Einsteins Lehre von der Schwerkraft. D. Wissenschaft Bd. 68. 276 S. mit 73 Abb. Geh. 19.20 M., geb. 23.— M. + T.-Z. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1921.

Der zweite vorliegende Band schließt v. Laues Lehrbuch der Relativitätstheorie ab. Es war eines der Ziele des Verf., die Darstellung auch rein formal möglichst elegant zu gestalten und dadurch die Kost schmackhafter zu machen. Und so liest man denn als Mathematiker das Buch mit großem Genuß und freut sich auch als Physiker, so manches, z. B. die nichteuklidische Geometrie, die Cayleyschen Arbeiten und die Tensorenrechnung in anregender und modernster Form studieren zu können. Besonders begrüßen werden auch viele Leser, daß der Verf. durch die Mitteilung und Durchrechnung konkreter Beispiele das Verständnis nach Möglichkeit zu erleichtern gesucht hat. Wie der Verf. im Vorwort schreibt, ist das Buch keine Reklameschrift; es ist auch wirklich durchaus objektiv. Es will den Gegnern der Theorie helfen, ihr „durch die Bekanntschaft mit nichteuklidischer Geometrie und der zugehörenden Tensorrechnung näher zu kommen". Ich glaube nur, daß die Gründe der Ablehnung tiefer sitzen als bei der Aneignung mathematisch formaler Kenntnisse. Diese kann dazu führen, die Theorie als mathematisches Gebäude zu würdigen, wohl auch als solches zu bewundern, aber sie kann nicht über die Bedenken hinwegführen, die viele in den Grundlagen und in der ganzen Tendenz eben als Physiker und nicht als Mathematiker finden. Daß in der Tat die Wege sich bereits am Anfang teilen, geht z. B. schon hervor aus dem Abschnitt über die Notwendigkeit der nichteuklidischen Geometrie und aus der Stellung des Verf. zu den erkenntnistheoretischen hier hereinspielenden Fragen. R. Seeliger.

Die Kultur der Gegenwart. Teil III. Abt. III3. Astronomie. Unter Redaktion von J. Hartmann bearbeitet von L. Ambronn u. a. 639 S. mit 44 Abb. im Text und 8 Tafeln. Leipzig, B. G. Teubner. 1921. Geh. 38.— M., geb. 46.— M. + T.-Z.

Zu einem für heutige Verhältnisse, nicht hohen Preis und in vorzüglicher Ausstattung wird hier eine moderne Darstellung des Gesamtgebietes der Astronomie geboten, die zur Orientierung allen Physikern bestens empfohlen sei. Gewinnen doch rein astronomische Fragen zusehends Bedeutung und Interesse in der Physik und zeigen die Äußerungen vieler Physiker doch nur zu deutlich, wie fern ihnen die Astronomie eigentlich liegt. Zur Einführung und um einen Überblick über die modernen Probleme der Astronomie zu gewinnen — auch diese Wissenschaft hat in den letzten Jahrzehnten eine riesige Entwickelung durchgemacht, besteht theoretisch nicht mehr nur aus den Keplerschen Gesetzen und etwas Störungstheorie und arbeitet experimentell mit den modernsten physikalischen Hilfsmitteln — ist der vorliegende Sammelband auch wegen der Literaturhinweise gut geeignet. Von den Kapiteln, die für den Physiker von Interesse sind,

seien genannt: Mechanische Theorie des Planetensystems von J. v. Hepperger; Physik der Sonne von E. Pringsheim; Physik der Fixsterne von P. Guthnick; zum Teil das Sternsystem von H. Kobold und endlich die Gravitation von S. Oppenheimer. Insbesondere der Artikel von Guthnick gibt eine längst vermißte Darstellung der heutigen Astrophysik und wird den Physiker auf eine Menge der reizvollsten Problemstellungen führen. R. Seeliger.

E. Study, Denken und Darstellung. Logik und Werte, Dingliches und Menschliches in Mathematik und Naturwissenschaften. Sammlg. Vieweg, Heft 59. 43 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1921. Geh. 3.20 M. + T.-Z.

Das Heftchen erweckt durch den Zusatz „und in Naturwissenschaften" im Untertitel vielleicht Erwartungen, die ein Physiker als Leser nur zum Teil erfüllt sehen wird. In der Hauptsache bringt nämlich das Schriftchen eine Auseinandersetzung mit dem Buch von Pasch, Mathematik und Logik, an die sich nur zum Schluß einige Betrachtungen allgemeinerer Art (über didaktische Fragen, über Theorie und Hypothese u. dgl.) anschließen.

R. Seeliger.

A. Haas, Einführung in die theoretische Physik. Bd. II. 286 S. mit 30 Abb. im Text. Berlin u. Leipzig. 1921. Ver. wiss. Verleger.

Der zweite Band des Haasschen Lehrbuches behandelt die Theorie der Spektren und des Atombaus, die Statistik und Thermodynamik und endlich die Relativitätstheorie und Theorie der Gravitation. An sich ist die Absicht des Verf. sicher nur zu loben, in einem Lehrbuch auch auf die modernsten Teile der Physik einzugehen, die der Studierende sonst nur in den Originalarbeiten und Spezialwerken findet. Auch wird man rückhaltslos zugeben müssen, daß es ihm gelungen ist, den zum Teil recht schwierigen Stoff fesselnd, elegant und zugleich in klarster Weise darzustellen. Daß aber häufig in Bewertung und Kritik die persönliche Ansicht des Verf. allzusehr durchdringt und dem Leser diese Ansicht suggeriert wird, ohne daß objektiv auch auf andere Ansichten, auf Schwierigkeiten und Mängel hingewiesen würde, ist sehr gefährlich. Man braucht z. B. nur quantitativ die Einteilung des Buches oder die chronologische Übersicht und das Namenverzeichnis zu betrachten und wird in der Empfehlung vorsichtig sein. Nur reife Studierende, die bereits in der Literatur gut Bescheid wissen, werden ohne die Gefahr einer einseitigen Beeinflussung sich an die Lektüre wagen dürfen und sich an der Darstellungskunst des Verf. freuen, ohne über dem vielen Neuen, das ihnen hier geboten wird, so mancher verdienter Forscher und deren Meinung zu vergessen, die nicht nach Gebühr berücksichtigt werden. R. Seeliger.

M. Moeller, Das Ozon. (Sammlung Vieweg, Nr. 52.) 8°. VII, 153 S. Mit 32 Textfig. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1921. M. 24.—.

Die Monographie enthält eine eingehende Behandlung der physikalischen Chemie des Ozons, das in der Verschiedenheit seiner Darstellungsmethoden ein besonders interessantes Untersuchungsobjekt ist. Nach einer

Beschreibung der physikalischen Eigenschaften und der physikalischen Methoden der Ozonbestimmung wird die Thermochemie des Ozons und die Thermodynamik des O_2- O_3-Gleichgewichtes, d. h. also die thermische Ozonbildung vom Standpunkt der beiden Hauptsätze und des Nernstschen Wärmetheorems behandelt. Kapitel V bringt die Kinetik des Ozonzerfalls, der den chemischen Mechanismus dieser Reaktion aufklärt. In den zwei nächsten Kapiteln folgen die elektrolytische Ozonbildung und das elektrochemische Potential des Ozons und zweitens die Ozonbildung durch elektrische Entladungen. Dies letztere Kapitel enthält die Unterabteilungen: die Ozonbildung durch Kathodenstrahlen, die Ozonbildung durch α-Strahlen, die Ozonbildung bei selbständigen Entladungsvorgängen, insbesondere bei der stillen elektrischen Entladung, die Ozonbildung durch andere selbständige Entladungsformen (Bogenentladung, Funkenentladung). Die Vorgänge in Entladungsröhren und die physikalischen Vorgänge werden hier vom phänomenologischen, besonders aber vom elektronentheoretischen Standpunkte sorgfältig diskutiert. In Kapitel VIII wird ein kurzer Überblick über die technische Darstellung des Ozons gegeben und das Verwendungsgebiet, die Ausbeuteverhältnisse, die Kosten und die Apparate besprochen. Das letzte Kapitel behandelt die Photochemie des Ozons, die vor allem durch die Arbeiten Warburgs gefördert ist. Im Anhang wird eine Zusammenstellung der physikalischen Daten des Ozons und eine Umrechnungstabelle (Vol.-Proz., Gew.-Proz., g/cbm) gegeben. Die Darstellung ist klar und übersichtlich, mit sicherer Beherrschung der mannigfaltigen Behandlungsmethoden des Gegenstandes. Das Buch kann anregend auch für die zukünftige Forschung wirken, die erst die volle Aufklärung über den Zusammenhang der verschiedenen Darstellungsmethoden erbringen muß. Reinkober.

N. Bohr, Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916. Autorisierte deutsche Übersetzung mit einem Geleitwort von N. Bohr von Dr. Hugo Stintzing. XX u. 155 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1921. Geh. 20.— M.

Dem deutschen Leser wird eine Zusammenstellung der wichtigsten Bohrschen Abhandlungen in angenehm lesbarer Übersetzung um so erwünschter sein, als mehrere von ihnen zu der kriegeshalber schwer zu beschaffenden Literatur gehören.

Die Sammlung enthält an erster Stelle die dreiteilige Abhandlung „über die Konstitution von Atomen und Molekülen“ (Phil. Mag. 1913), in der die Bohrsche Theorie zuerst ans Licht trat. Weitere Arbeiten aus Phil. Mag. sind „über den Einfluß elektrischer und magnetischer Felder auf Spektrallinien“ (1914), „über das Serienspektrum des Wasserstoffs und die Struktur des Atoms“ (1915) (Brief, enthaltend die Relativitätskorrektion), sowie „über die Quantentheorie der Strahlung und die Struktur des Atoms“ (1915). Manches, was in diesen frühen Arbeiten steht, ist naturgemäß heute überholt, so insbesondere die Behandlung des Starkeffektes und Bemerkungen über Atom- und Molekülmodelle in der ersten Arbeit. Doch liegt der Wert der Bohrschen Betrachtungen nicht allein in der histo-

rischen, sondern auch in ihrer methodischen Stellung. In der Tat verfolgt man durch alle Arbeiten hindurch zwei Grundtendenzen, welche Bohr sicherer zu leiten scheinen, als formal genauer faßbare Quantengesetze: die (von Ehrenfest zuerst formulierte) Adiabatenvorstellung und das Korrespondenzprinzip.

Zwischen den Arbeiten aus Phil. Mag. finden sich in der Sammlung kurze, aber für die Entwicklung und Bestätigung der Theorie wichtige Noten aus Nature über die Mitbewegung des Kernes, den Unterschied zwischen Wasserstoff- und $He+$-Spektrum und die daraus folgende Zuordnung von Pickering- und Fowlerserien zum Helium.

Als Schluß erscheint zum erstenmal „Die Anwendung der Quantentheorie auf periodische Systeme", eine für Phil. Mag. 1916 bestimmte, aber im letzten Augenblick infolge des Eintreffens der Sommerfeldschen Arbeiten von 1915 zurückgezogene Arbeit, in welcher Bohr für periodische Zustände ein allgemeines Quantenprinzip aufstellt, das mit dem von Sommerfeld formulierten $\int p\,dq = nh$ identisch ist. Daß Bohr jetzt noch zu der Veröffentlichung dieser Arbeit schreitet, erklärt sich aus der Verschiedenheit in der Behandlungsweise zwischen ihm und Sommerfeld. Vielleicht darf hierfür als bezeichnend angeführt werden, daß Bohr schon damals, als die Erklärung der Dispersion an Hand der Modelle von H_2, N_2, O_2 überraschend erfolgreich schien, aus ganz prinzipiellen Gründen diese Theorie ablehnte.

In einem ausführlichen „Geleitwort" bespricht Bohr die übersetzten Arbeiten, insbesondere die bisher unveröffentlichte letzte, in ihrer Stellung gegenüber anderen quantentheoretischen Arbeiten, und auch ihr Verhältnis zu den beiden bereits erschienenen Teilen seiner Abhandlungen aus der Kopenhagener Akademie. Dies Geleitwort wird manchem als Führer beim Lesen dieser nicht immer leichten Abhandlung dienen. In ihm treten die Probleme und Tendenzen der Bohrschen Arbeit besonders deutlich hervor.

P. P. Ewald.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

18. Band. Jahr 1921. Heft 3.

Bericht über die Theorie der Wanderungsgeschwindigkeit kraftgetriebener Partikel in reibenden Medien.

Von **Hans Ferd. Mayer.**

(Mit 1 Figur.)

Literaturverzeichnis.

1. E. Riecke, Ann. d. Phys. u. Ch. **66**, 376, 1898.
2. P. Drude, Ann. d. Phys. **1**, 575, 1900.
3. P. Lenard, Ann. d. Phys. **3**, 312, 1900.
4. P. Lenard, Ann. d. Phys. **40**, 393, 1913.
5. P. Lenard, Ann. d. Phys. **41**, 53, 1913.
6. P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**, 329, 1920.
7. P. Lenard, Ann. d. Phys. **61**, 665, 1920.
8. P. Langevin, Ann. d. Ch. et de Phys. **5**, 245, 1905.
9. J. J. Thomson, Cond. of El. thr. Gases, Cambr. 1903.
10. S. P. Townsend, Proc. Roy. Soc. **86**, 197, 1912.
11. H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **62**, 358, 1920.
12. P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 714, 1903.
13. C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921.
14. H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**, 451, 1921.
15. A. Becker, Ann. d. Phys. **36**, 209, 1911.
16. Frank u. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 213, 1916.
17. Washburn, Starks Jahrbuch **6**, 69, 1909.
18. B. Loeb, Phys. Rev. **8**, 633, 1916.
19. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I. 1895. S. 98—105.
20. H. A. Lorentz, Theory of Electrons. Leipzig 1909, S. 266.
21. N. Bohr, Inaug.-Diss. Kopenhagen 1911.
22. P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 491, 1910.
23. J. Wyssenhoff, Ann. d. Phys. **62**, 1, 1920.
24. G. Stokes, Cambr. Phil. Trans. **9**, 5—8, 1850; G. Kirchhoff, Vorl. über Mechanik, 1. Aufl., 1876.
25. Cunningham, Proc. Roy. Soc. **83**, 357, 1910.
26. Mc Keehan, Phys. Zeitschr. **12**, 707, 1911.
27. Knudsen u. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981, 1911.
28. Silvey, Phys. Zeitschr. **17**, 43, 1916.
29. F. Zerner, Phys. Zeitschr. **20**, 546, 1919.
30. E. Meyer u. H. Gerlach, Elster-Geitel-Festschrift, S. 192.
31. R. Lorenz, Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 252, 1910.
32. M. Born, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 401, 1920.
33. P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle, Heidelb. Akad. 1914.

Das Problem der Wanderung kraftgetriebener Partikel in reibenden Medien ist für genügend große Partikel durch das Stokes-Kirchhoffsche Widerstandsgesetz erledigt worden. Dieses aus der Hydrodynamik entnommene Gesetz versagt jedoch, sobald die Partikelgröße unterhalb einer gewissen, durch die molekulare Struktur des Mediums bedingten Grenze liegt. Für Partikel von genügender Kleinheit tritt vielmehr an Stelle der hydrodynamischen eine andere, nämlich die gaskinetische Behandlungsweise des Problems.

Arbeiten über das Wanderungsgeschwindigkeitsproblem auf gas-

kinetischer Grundlage liegen in beträchtlicher Anzahl von verschiedenen Autoren — und z. T. mit ganz verschiedenen Resultaten — vor. Als die historisch älteste ist hier die Wanderungsgeschwindigkeitsformel von E. Riecke (1) zu erwähnen; ihr folgten Formeln von P. Drude (2), P. Lenard (3—7), P. Langevin (8), J. J. Thomson (9) und S. P. Townsend (10).

Von diesen Autoren hat Herr Lenard besonders eingehend mit dem Gegenstand sich beschäftigt. So gab Herr Lenard die erstmalige Ableitung einer allgemein brauchbaren Wanderungsgeschwindigkeitsformel für Elektrizitätsträger in Gasen (3); zwei weitere Arbeiten (4 u. 5) beschäftigten sich mit demselben Gegenstand bei verfeinerter Berücksichtigung der Molekularbewegung, und schließlich wurde das Problem durch eine neuerdings erschienene Arbeit Herrn Lenards (6 u. 7) zu einem befriedigenden Abschluß gebracht.

Mittelpunkt dieses Berichts sollen daher die Arbeiten Herrn Lenards bilden, wobei indessen auch auf die Theorien der anderen erwähnten Autoren ausführlich eingegangen werden soll.

Ferner soll der Anschluß der gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformel an das Stokes-Kirchhoffsche hydrodynamische Widerstandsgesetz betrachtet werden, und schließlich noch die Wanderung der elektrolytischen Ionen in Flüssigkeiten.

I. Die Wanderung in Gasen.

1. Problemstellung.

Das vorliegende Problem ist folgendes:

Ein Partikel der Masse m bewege sich in einem Gase. Die Masse eines Gasmoleküls sei M; es mögen N Gasmoleküle in der Raumeinheit des Gases vorhanden sein, so daß $D = N \cdot M$ die Dichte des Gases bedeutet. Partikel und Gasmoleküle werden als glatte Kugeln gedacht, die infolge ihrer Wärmebewegung mit großer Geschwindigkeit hin und her fahren und bei den gegenseitigen Zusammenstößen nach den Gesetzen des elastischen Stoßes reflektiert werden[1].

Auf das Partikel wirke nun eine äußere Kraft K. Hierdurch wird die unregelmäßige Wärmebewegung des Partikels ein wenig abgeändert werden, derart, daß im Mittel Geschwindigkeitskomponenten in Richtung der äußeren Kraft überwiegen. Das Partikel erlangt also eine mittlere Geschwindigkeit ω in Kraftrichtung und es entsteht die Aufgabe, die Größe dieser Geschwindigkeit zu berechnen.

1) Über andere Stoßfälle als elastische s. S. 209.

Die grundlegende Überlegung hierzu ist die:

Bewegt sich das Partikel im Zickzack durch die Gasmoleküle hindurch, so verliert es bei jedem Zusammenstoß mit einem Gasmolekül einen gewissen Betrag seiner Geschwindigkeit. Andererseits nimmt die Geschwindigkeit des Partikels zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen zu infolge der Beschleunigung der äußeren Kraft K; die Wanderungsgeschwindigkeit wird dann von solcher Größe sein, daß im Mittel Geschwindigkeitsverlust beim Zusammenstoß und Geschwindigkeitszunahme auf der freien Weglänge sich das Gleichgewicht halten.

Trifft das Partikel mit einer gewissen Geschwindigkeit u auf ein Gasmolekül, so wird durch den Zusammenstoß die geordnete Geschwindigkeit u nicht vollständig in ungeordnete Molekularbewegung verwandelt. Vielmehr bleibt infolge der Trägheit des Partikels stets ein gewisser Bruchteil der ursprünglichen Geschwindigkeit in Stoßrichtung erhalten; nach Herrn Lenard (3, S. 312) ist dann im Mittel für alle vorkommenden Arten des Zusammenstoßes an ruhenden Gasmolekülen die in Richtung von u nach dem Stoß übrig bleibende Geschwindigkeitskomponente des Partikels gleich

$$u' = \frac{m}{m+M} u = \mu \cdot u, \tag{1}$$

während Komponenten senkrecht zur Stoßrichtung im Mittel verschwinden[1]). Das Massenverhältnis $\frac{m}{m+M}$, das im folgenden fortdauernd eine Rolle spielen wird, soll mit μ bezeichnet werden; man bemerkt, daß sein Wert stets kleiner als 1 ist.

Ist andererseits t die Zeit, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen des Partikels an Gasmolekülen — im folgenden kurz mit Stoßzeit bezeichnet — vergeht, dann besteht zwischen Anfangsgeschwindigkeit u' und Endgeschwindigkeit u auf der freien Weglänge die Beziehung

$$u = u' + bt, \tag{2}$$

wo die Beschleunigung des Partikel $b = \frac{K}{m}$ gesetzt ist.

2. Herleitung der allgemeinsten Wanderungsgeschwindigkeitsformel und Auswertung derselben unter verschiedenen Annahmen.

Man betrachte das Partikel auf einer sehr großen Anzahl von freien Weglängen. Die Zeit zwischen dem $n-1$- und n-Zusammen-

1) Die Annahme ruhender Gasmoleküle bei den Zusammenstößen ist nicht exakt geltend; s. S. 207.

stoß sei t_n. Die Geschwindigkeitskomponente des Partikels in Kraftrichtung sei u_n' zu Beginn der n-freien Weglänge, u_n am Ende derselben. Infolge der Anfangsgeschwindigkeit u_n' legt das Partikel während der Zeit t_n den Weg $u_n' t_n$ zurück; hierzu kommt noch der Weg, den das Partikel infolge der äußeren Kraft K zurücklegt, nämlich $\frac{1}{2} b t_n^2$. Das Partikel legt also während der n-Stoßzeit den Weg

$$s_n = u_n' t_n + \tfrac{1}{2} b t_n^2$$

in Kraftrichtung zurück, und die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit des Partikels ist daher als Quotient aus Gesamtweg in Kraftrichtung durch Gesamtzeit

$$\omega = \frac{\Sigma u_n' t_n + \frac{1}{2} b \Sigma t_n^2}{\Sigma t_n}, \tag{3}$$

wobei die Summation über unendlich viele freie Weglängen sich erstreckt. Gleichung (3) stellt den allgemeinsten Ausdruck der Wanderungsgeschwindigkeit in Gasen dar.

Es handelt sich nun darum, die in Gleichung (3) auftretenden Summen explizite zu berechnen.

a) Annahme gleicher Stoßzeiten und ruhender Mediumsmoleküle für die Berechnung der Geschwindigkeitsverluste. Es wird also hier angenommen, daß die Stoßzeiten t_n des Partikels alle untereinander gleich, und zwar von mittlerer, zum gegebenen Zustand gehöriger Dauer $\bar{t}$ seien. Für die Berechnung des mittleren Geschwindigkeitsverlusts sind die Mediumsmoleküle als ruhend gedacht, so daß die einfache Gleichung (1) gilt.

Unter der ersten Annahme läßt sich Gleichung (3) in der einfachen Form schreiben

$$\omega = \overline{u'} + \tfrac{1}{2} b \bar{t},$$

wenn man unter den überstrichenen Größen jeweils Mittelwerte versteht. Nach Gleichung (1) ist $\overline{u'} = \mu \cdot \bar{u}$, und nach Gleichung (2) wird $\bar{u} = \overline{u'} + b\bar{t}$; durch Elimination wird daher

$$\overline{u'} = \frac{\mu}{1-\mu} b \bar{t}, \tag{4}$$

und die Wanderungsgeschwindigkeit ist daher

$$\omega = \frac{\mu}{1-\mu} b \bar{t} + \tfrac{1}{2} b \bar{t} = \frac{1+\mu}{2(1-\mu)} b \bar{t}.$$

Nun ist nach einem Resultat der kinetischen Gastheorie die Zeit, die im Mittel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen des Partikels an Gasmolekülen vergeht, gleich

$$\bar{t} = \frac{\sqrt{\mu}}{Ns^2\pi W}, \tag{5}$$

wo W die mittlere (lineare) Geschwindigkeit der Gasmoleküle, $s = R + r$ die Summe der Radien von Partikel und Gasmolekül bedeuten. Mit Benutzung dieses Wertes und der Gasdichte $D = N \cdot M$ wird schließlich die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{K}{Ds^2\pi W}\frac{1+\mu}{2\sqrt{\mu}}. \tag{6}$$

Dies ist das von Herrn Lenard in seiner Arbeit von 1900 hergeleitete Resultat.

b) Berücksichtigung der Stoßzeitenverteilung. Unter a) war angenommen, daß alle Stoßzeiten des Partikels von gleicher, zum gegebenen Zustand gehöriger Größe seien. Dies trifft aber nicht exakt zu. Denn bewegt sich das Partikel durch die Gasmoleküle hindurch, so wird die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen von Weglänge zu Weglänge verschieden sein; jedoch gelten für die Verteilung der Stoßzeiten — ebenso wie für die Weglängen- und Geschwindigkeitsverteilung — gewisse, aus der kinetischen Theorie der Gase her bekannte Wahrscheinlichkeitsgesetze (6, S. 359).

Schreibt man die allgemeine Gleichung (3) in der Form:

$$\omega = \frac{\overline{u't} + \frac{1}{2}b\overline{t^2}}{\bar{t}},$$

dann bedeutet $\bar{t}$ den schon durch Gleichung (5) bekannten linearen Mittelwert unendlicher vieler aufeinanderfolgender Stoßzeiten des Partikels, und ebenso bedeutet $\overline{t^2}$ deren quadratischen Mittelwert [1]). Letzterer läßt sich aus dem erwähnten Verteilungsgesetz der Stoßzeiten berechnen; man findet seinen Wert (6, S. 367) dem Quadrate des linearen Stoßzeitmittelwerts proportional, und zwar ist in leicht verständlicher Bezeichnungsweise

$$\overline{t^2} = \frac{8}{\pi}\bar{t}^2. \tag{7}$$

Größere Schwierigkeiten macht die Berechnung des ersten Summanden $\overline{u't}$. Würde die augenblickliche Stoßzeit t nicht von der augenblicklichen Geschwindigkeitskomponente u' abhängen, dann wäre nach einem bekannten Satze (6, S. 354)

$$\overline{u't} = \overline{u'} \cdot \bar{t}. \tag{8}$$

1) Es sind dies sog. „bahnige“ Zeitmittelwerte des Partikels, im Gegensatz zu den „zeitigen“ Mittelwerten; s. (6, S. 360).

Nun ist aber jede Stoßzeit t nicht nur unmittelbar Funktion der Geschwindigkeit des Partikels, sondern auch dadurch, daß sie Funktion der freien Weglänge ist, welche ihrerseits ebenfalls von der Geschwindigkeit abhängt. Das in Gleichung (8) benutzte Rechnungsverfahren ist daher keineswegs streng exakt; doch läßt sich zeigen, daß der damit begangene Fehler für größte und kleinste Partikel ganz verschwindet und bei Partikeln mittlerer Größe von nur geringem Einfluß ist (6, S. 359). Nimmt man daher Gleichung (8) als geltend an, dann wird mit Benutzung von Gleichung (4)

$$\overline{u' t} = \frac{\mu}{1-\mu} b \bar{t}^2 .$$

Die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit ist also mit Benutzung von Gleichung (7)

$$\omega = \left(\frac{\mu}{1-\mu} + \frac{4}{\pi}\right) b \bar{t}$$

oder in der alten Bezeichnungsweise

$$\omega = \frac{K}{D s^2 \pi W} \frac{\mu + (1-\mu) \cdot 4/\pi}{\sqrt{\mu}} . \tag{9}$$

Schreibt man Gleichung (9) in der Form

$$\omega = \frac{K}{D s^2 \pi W} \frac{1+\mu}{2\sqrt{\mu}} \Omega_\mu ,$$

dann bedeutet, wie ein Vergleich mit Gleichung (6) zeigt,

$$\Omega_\mu = \frac{8}{\pi} \frac{1-\mu}{1+\mu} + \frac{2\mu}{1+\mu} \tag{10}$$

den Faktor, welcher zur ursprünglichen Formel von 1900 treten muß, um die Ungleichheiten der Stoßzeiten des Partikels zu berücksichtigen. (Über einige Werte dieses Faktors siehe Tabelle I.)

c) **Einfluß der Bewegung der Mediumsmoleküle auf die Geschwindigkeitsverluste des Partikels bei den Zusammenstößen.** Bisher war angenommen, daß man die Mediumsmoleküle für die Berechnung der Geschwindigkeitsverluste, welche das wandernde Partikel bei seinen Zusammenstößen erleidet, als ruhend betrachten dürfe, was zur einfachen Gleichung (1) führte. Die gemachte Annahme trifft aber keinesfalls zu; denn trifft das Partikel mit der Geschwindigkeitskeitskomponente u in Kraftrichtung auf ein Gasmolekül, so wird dessen Geschwindigkeitskomponente U infolge der Wärmebewegung

für gewöhnlich von Null verschieden sein und an Stelle der einfachen Gleichung (1) tritt dann (6, S. 344) die Gleichung

$$u' = \mu u + (1 - \mu) U.$$

Hieraus folgt mit Benutzung von Gleichung (2) für die mittlere Feldgeschwindigkeit zu Beginn der freien Weglänge

$$\overline{u'} = \frac{\mu}{1-\mu} b \bar{t} + \overline{U}. \tag{11}$$

In dieser Gleichung bedeutet $\overline{U}$ der Herleitung nach die mittlere U-Komponente derjenigen Mediumsmoleküle, mit denen das Partikel der Reihe nach auf seinem Wege zusammentrifft. Dieser Mittelwert ist keineswegs Null, obwohl das Gas als Ganzes in Ruhe ist. Denn bewegt sich das Partikel mit der mittleren Geschwindigkeit ω durch die Gasmoleküle hindurch, so wird es häufiger mit solchen Gasmolekülen zusammenstoßen, die ihm entgegenfahren — also negative U-Komponenten haben —, als mit solchen, die mit ihm in gleicher Richtung fliegen. Man findet (6, S. 345) bei exakter Berücksichtigung Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung sowohl des Partikels als auch der Gasmoleküle

$$\overline{U} = -\frac{1}{3} \mu \omega .$$

Die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit ist daher unter Berücksichtigung der Gleichungen (7) und (11)

$$\omega = \frac{4}{\pi} b \bar{t} + \frac{\mu}{1-\mu} b \bar{t} - \frac{1}{3} \mu \omega$$

oder umgeformt in der alten Bezeichnungsweise

$$\omega = \frac{K}{D s^2 \pi W} \frac{\mu + (1-\mu) \cdot 4/\pi}{\sqrt{\mu}} \frac{3}{3+\mu}. \tag{12}$$

Dieses ist der gesuchte, zu unmittelbarer numerischer Auswertung geeignete vervollständigte Ausdruck für die Wanderungsgeschwindigkeit des Partikels.

Setzt man

$$\omega = \frac{K}{D s^2 \pi W} \frac{1+\mu}{2\sqrt{\mu}} \cdot \frac{3}{3+\mu} \Omega_\mu ,$$

wo Ω_μ durch Gleichung (10) gegeben ist, so sieht man, daß zur ursprünglichen Formel von 1900 zwei Faktoren getreten sind. Und zwar kommt in dem Faktor $\frac{3}{3+\mu}$ die Berücksichtigung des Einflusses

der Molekularbewegung des Mediums auf die Geschwindigkeitsverluste des Partikels zum Vorschein, während der Faktor Ω_μ durch die Berücksichtigung der Ungleichheiten der Stoßzeiten hinzukommt. Der Einfluß des Gesamtfaktors $\frac{3}{3+\mu}\Omega_\mu$, welcher den Einfluß aller seit 1900 hinzugefügten Verfeinerungen darstellt, ist nicht groß; sein Wert bewegt sich für alle vorkommende Werte von μ zwischen 0,750 und 2,546. Tabelle I zeigt das genauere sowohl über Ω_μ als auch über den Gesamtfaktor $\frac{3}{3+\mu}\Omega_\mu$ für einige Werte von μ.

Tabelle I.

μ	Ω_μ	$\frac{3}{3+\mu}\Omega_\mu$	$\frac{3(1+\mu)}{2(3+\mu)\sqrt{\mu}}\Omega_\mu$	Beispielsfall
0	2,546	2,546	∞	
0,00002	2,546	2,546	284,5	Freie Elektronen in N_2
0,003	2,546	2,546	73,5	„ „ „ H_2
0,1	2,264	2,192	3,82	
0,3	1,833	1,666	2,02	
0,5	1,516	1,298	1,38	Monomolekulare El.-Träger
0,7	1,272	1,031	1,05	
0,9	1,081	0,833	0,84	Gewöhnliche Träger in Luft
1,0	1,000	0,750	0,75	Grobe Partikel

Man kann den Ausdruck für die Wanderungsgeschwindigkeit zur Sonderung der maßgebenden Einflüsse in drei Faktoren sich zerlegt denken: der erste Faktor $1/s^2\pi$ bringt den Einfluß der räumlichen Ausdehnung des Partikels zum Ausdruck; der zweite, $\frac{\mu+(1-\mu)4/\pi}{\sqrt{\mu}}\frac{3}{3+\mu}$, den Einfluß der Masse des Partikels, und der dritte, $1/DW$, den Einfluß von Druck und Temperatur des Mediums. Wie man sieht (vgl. Tab. I) spielt die Masse des Partikels keine wesentliche Rolle, sobald es nur sicher steht, daß sie etwa nicht kleiner als Mediumsmolekülmasse ist, daß also nicht z. B. freie Elektronen vorliegen.

3. Verschiedene Annahmen über das Verhalten der Mediumsmoleküle an der Partikeloberfläche.

Alle bisherigen Resultate sind hergeleitet unter der Annahme, daß die Moleküle des Mediums wie vollkommen elastische Kugeln von der

als glatt kugelförmig angenommenen Oberfläche des wandernden Partikels reflektiert werden. Diese Annahme hat man bekanntlich in der kinetischen Gastheorie mit großem Erfolg benutzt; Herr Lenard hat aber auch noch andere charakteristische Grenzfälle für das mögliche Verhalten der Mediumsmoleküle an der Partikeloberfläche in Betracht gezogen, die hier der Reihe nach angeführt werden sollen (6, S. 367 u. f.).

Fall A. Elastische Zusammenstöße bei vollkommener Kugelgestalt des Partikels. Dieses ist der bereits erledigte Fall der elastischen Stöße mit nur zentralen Kraftkomponenten, der zur Wanderungsgeschwindigkeitsformel

$$\omega_A = \frac{K}{Ds^2 \pi W} \frac{\mu + (1-\mu) 4/\pi}{\sqrt{\mu}} \frac{3}{3+\mu} \tag{13}$$

führt. Dieser Fall kommt nach Herrn Lenard dann in Betracht, wenn das Partikel eine Gruppe von nur wenigen Molekülen oder auch ein einzelnes Molekül oder Elektron ist; sie ist also für kleinste und mittlere Werte von μ als geltend anzusehen.

Fall B. Diffuse Reflexion. Ist das Partikel aus einer genügend großen Zahl von Molekülen aufgebaut, so hat man an seiner Oberfläche molekulare oder auch gröbere Rauhigkeit anzunehmen, wie an der Oberfläche großer fester Körper. Ein an die Oberfläche des im Groben noch kugelförmig gedachten Partikels herankommendes Mediumsmolekül wird zwar noch mit Gleichheit von Reflexions- und Einfallswinkel reflektiert, wobei jedoch das Einfallslot im allgemeinen nicht mit dem Partikelradius zusammenfällt. Das Auftreten nichtzentraler Kraftkomponenten ist nicht ohne Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit; Herr Lenard findet sie in diesem Falle, welcher hauptsächlich nur für große Partikel ($\mu = 1$) in Betracht kommt

$$\omega_B = \frac{9}{16} \frac{K}{Ds^2 \pi W}. \tag{14}$$

Ein Vergleich zum Falle A ist also bei $\mu = 1$ und angenähert überhaupt bei nicht sehr kleinen Partikeln $\omega_B = \frac{3}{4} \omega_A$.

Fall C. Aufnahme der Mediumsmoleküle in die Partikeloberfläche und späterer Wiederaustritt bei rotierendem oder gut wärmedurchlässigem Partikel. Es kann auch der Fall sein, daß die Mediumsmoleküle an der Partikeloberfläche nicht reflektiert werden, sondern in dieser stecken bleiben. Führt dann das Partikel Drehbewegungen aus, wozu durch schiefe Stöße von seiten

der Mediumsmoleküle der Anlaß gegeben ist, so werden die Wiederaustritte der aufgenommenen Mediumsmoleküle verspätet und daher nach jeder Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit stattfinden. Die Wanderungsgeschwindigkeit findet sich in diesem Falle von derselben Größe wie im Falle A, sodaß $\omega_C = \omega_A$.

Eine besondere Voraussetzung für das Eintreten des Falles C ist, daß die Verspätung des Austritts eines Mediumsmoleküls nicht klein sei gegenüber der Umdrehungsdauer des Partikels. Dies trifft gerade bei kleinen Partikeln zu, da diese schneller rotieren wie große. Für kleine Partikel kommt daher entweder Fall A oder Fall C in Betracht, die aber beide zur selben Wanderungsgeschwindigkeitsformel führen.

Außer Rotation kann auch schneller Wärmeaustausch innerhalb des Partikels die für das Eintreten des Falles C maßgebende Wirkung haben. Denn für jedes von der Partikeloberfläche festgehaltene Mediumsmolekül tritt als Äquivalent für dessen verlorene kinetische Energie eine gewisse Wärmemenge auf, die durch Leitung an eine andere Stelle der Partikeloberfläche gelangen und dort das Freiwerden eines anderen Mediumsmoleküls bewirken kann, was für die Endwirkung dasselbe ist wie Aufnahme des Mediumsmoleküls in die Partikeloberfläche und verspäteter Wiederaustritt bei Rotation. Auch hier kommt es auf genügende Kleinheit des Partikels an.

Fall D. Senkrechtes Abdampfen der Moleküle bei nicht rotierendem Partikel. Bei Partikeln, die infolge ihrer erheblichen Größe viele Zusammenstöße nahe gleichzeitig erhalten, werden die einzelnen Drehmomente nahe sich aufheben, sodaß infolge der erheblichen Partikelmasse keine schnellen Rotationen entstehen können, auch ist bei so großen Partikeln schneller innerer Wärmeaustausch ausgeschlossen. Man kann hier deshalb zur Vereinfachung — wie in den Fällen A und B — Zusammenfallen von Eintritts- und Austrittsstelle der Mediumsmoleküle annehmen. Doch erfolgt keine Reflexion unter Gleichheit von Einfalls- und Reflexionswinkel, sondern der Austritt erfolgt hier stets in Richtung des Partikelradius. Man erhält dann eine Wanderungsgeschwindigkeit

$$\omega_D = \frac{9}{20} \frac{K}{Ds^2 \pi W}, \tag{15}$$

welche also mit $\mu = 1$, welcher Fall hier allein in Frage kommt, $^3/_5$ derjenigen im Falle A ist.

Fall E. Fernkräfte zwischen Partikel und Mediumsmoleküle. Es könnte auch sein, daß zwischen Mediumsmolekülen

und Partikel Fernkräfte bestehen, indem etwa die elektrisch neutralen Gasmoleküle gegenüber der elektrischen Ladung des Partikels wie dielektrische Kugeln sich verhalten. Dieser Fall ist von Herrn Langevin (8) für Elektrizitätsträger oder freie Elektronen als wandernde Partikel angenommen worden. Das Vorhandensein solcher Fernkräfte würde dabei als eine scheinbare Vergrößerung des Molekül- bzw. Partikelradius zur Geltung kommen. Da aber alle Erfahrung gezeigt hat (6, S. 377), daß — zum mindesten bei Gasen — die von Herrn Langevin angenommenen Fernkräfte nicht bestehen, lassen wir den Fall E des weiteren außer Betracht.

Es ist merkwürdig, daß man — trotz der frühzeitigen Erkenntnis des Nichtbestehens solcher Fernkräfte — immer wieder versucht, auf dieselben als zu Recht bestehend zurückzukommen. Es mag daher nützlich erscheinen, die Gründe, die zur Ablehnung der Fernkräfte geführt haben, darzulegen.

1. Schon die älteste Untersuchung über die Vorbeigänge von Elektronen an Molekülen (12) hatte gezeigt, daß langsam bewegte Elektronen außerhalb des gewöhnlichen einfachen Molekülquerschnitts keine merkliche Änderung der Bahnrichtung erfahren; nur der auf diesen einfachen Molekülquerschnitt fallende Teil des Elektronenstrahlbündels war vernichtet (absorbiert), während der Rest unbeeinflußt vorbeiging. Auch die neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand (13, 14) haben übereinstimmend dieses Resultat bis zu den allerkleinsten Elektronengeschwindigkeiten auf das beste bestätigt. Durch die von Herrn Langevin angenommenen Fernkräfte würde dagegen den langsamen Elektronen gegenüber wirksame Molekülquerschnitt um ein Vielfaches vergrößert erscheinen. Da dies durch die genannten Untersuchungen als nicht zutreffend erwiesen ist, wird hierdurch das Nichtbestehen solcher Fernkräfte unmittelbar gezeigt.

2. Bekanntlich wandern die gewöhnlichen Elektrizitätsträger in Gasen viel langsamer, als — nach der Wanderungsgeschwindigkeitsformel — einfachem Molekülradius entspricht. Man hat hierin die Hauptstütze der von Herrn Langevin eingeführten Fernkräfte zu sehen geglaubt, indem eben diese Fernkräfte durch scheinbare Vergrößerung des Molekülquerschnitts die Wanderung der stets als monomolekular gedachten Elektrizitätsträger verlangsamen sollten. Dem steht die Auffassung gegenüber, daß die gewöhnlichen Elektrizitätsträger in Gasen nur deshalb so langsam wandern, weil sie gar keine einzelnen Moleküle, sondern größere Molekülkomplexe sind. Da die Elektrizitätsträger im Augenblick ihrer Entstehung ohne Zweifel

einzelne geladene Moleküle sind und sich erst im Laufe mehr oder minder langer Zeit durch Anlagerung zu größeren Molekülkomplexen sich vergrößern, wäre in diesem Falle eine zeitliche Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit des Trägers vom Augenblick seiner Entstehung als einzelnes geladenes Molekül bis zu seiner vollständigen Ausbildung als größerer Molekülkomplex zu erwarten. Die Beobachtung (15) hat gezeigt, daß in der Tat die Beweglichkeit von Elektrizitätsträgern, in sorgfältig von Dämpfen gereinigten Gasen mit zunehmendem Alter abnimmt[1]. Dagegen würden die Fernkräfte keinen zeitlichen Gang der Beweglichkeit mit dem Alter der Träger zulassen; auch hier stehen also die Langevinschen Fernkräfte in Widerspruch mit der Erfahrung.

Daß elektrisch geladene Partikel tatsächlich fremde Moleküle anzulagern vermögen, hat außerdem eine Untersuchung Herrn Washburns (17) über die Wassermitführung der elektrolytischen Ionen gezeigt (vgl. Abschnitt III, Flüssige Medien).

Von den neueren Autoren hat Herr Loeb (18) mit dem Anscheine besonderer Exaktheit die Theorie der komplexen Träger als nicht zutreffend hinzustellen versucht. Herr Loeb ging dabei von folgender Vorstellung aus: Beschleunigt man einen komplexen Träger durch hohe elektrische Felder auf seiner freien Weglänge derart, daß er beim folgenden Zusammenstoß in Trümmer geht, dann wäre hierdurch eine beträchtliche Zunahme der Trägerbeweglichkeit zu erwarten. Dagegen dürfte eine solche Zunahme der Beweglichkeit bei der Annahme von Fernkräften nicht auftreten, da hier die Träger stets als monomolekular vorausgesetzt werden, eine Zertrümmerung also unmöglich ist.

Herr Loeb untersucht nun durch Ionium erzeugte Träger zwischen zwei Kondensatorplatten in hohen elektrischen Wechselfeldern, findet aber keine Zunahme der Beweglichkeit mit wachsender Feldstärke und schließt hieraus, daß die untersuchten Träger nicht komplexer Natur sind.

Hierzu ist zu bemerken, daß bei diesen Versuchen die Geschwindigkeit eines Trägers beim Zusammenstoß bestenfalls nur um etwa $^1/_3$ der ge-

---

1) Als Ursache der komplexen Trägerbildung sieht man bekanntlich Verunreinigungen des Gases durch Dämpfe an, hauptsächlich Wasserdampf, oder auch kleinste feste Nebelkerne (5, S. 93; 33 III, S. 58). Es dürfen nur äußerst geringe Spuren von Verunreinigung vorhanden sein, wenn ein Gang der Beweglichkeit mit dem Trägeralter beobachtbar sein soll. Zu bemerken ist noch, daß die Angaben von Altberg über monomolekulare Träger (Ann. d. Phys. **37**, 853, 1912) zu berichtigen sind (siehe 5, S. 92, Tab. VI).

wöhnlichen Molekulargeschwindigkeit vergrößert wird, daß also wesentlich höhere Augenblicksgeschwindigkeiten als Molekulargeschwindigkeit selbst bei den höchsten verwandten elektrischen Feldern überhaupt nicht vorkommen. Ob dies genügt, um etwa vorhandene komplexe Träger zu zertrümmern, erscheint zum mindesten sehr fraglich; der negative Ausfall dieser Versuche ist daher nicht überzeugend.

In Zusammenfassung kann gesagt werden, daß die vier betrachteten Fälle A, B, C und D der Wechselwirkung zwischen wanderndem Partikel und Mediumsmolekülen keine großen Unterschiede in den Resultaten ergeben. Dieselben stehen äußerstenfalls nur im Verhältnis 3 : 5 voneinander ab, wobei der am extremsten liegende Fall D nur für sehr große Partikel zutrifft und daher schon fast außerhalb des Gültigkeitsbereichs der gaskinetischen Formeln liegt. Im übrigen stimmen die Fälle A und C ganz überein und B weicht im Verhältnis 3 : 4 davon ab. Da die betrachteten Fälle alle bisher durch die Erfahrung angezeigten Möglichkeiten zwischen sich nehmen, so kann wohl behauptet werden, daß die angeführten gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln innerhalb ihres Gültigkeitsbereichs ausreichen, um die Wanderungsgeschwindigkeit in genügender Annäherung auch dann zu berechnen, wenn die Oberflächenbeschaffenheit des Partikels nicht genau bekannt ist.

4. Zusammenstellung und Kritik der gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln verschiedener Autoren.

Das folgende gibt eine Vergleichung der gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln verschiedener Autoren (eine kurze tabellarische Vergleichung s. u. 7, S. 680). Diese Formeln sollen einzeln in ihrer historischen Reihenfolge angeführt werden, wobei besonderer Wert auf die Kenntlichmachung der Mängel in den betreffenden Ableitungen gelegt werden soll. Bemerkt sei, daß alle verglichenen Formeln den Fall vollkommen elastischen Stoßes glatt kugelförmiger Massen voraussetzen.

1. E. Riecke, 1898 (1). Die Ableitung, die für Partikel beliebiger Masse gedacht ist, ist hier folgende: Man denke sich einen Schwarm von Partikeln gleichmäßig von einem Punkt nach allen Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit c ausfahren. Jedes Teilchen wird dann so lange in gerader Richtung fliegen, bis es auf ein Gasmolekül stößt, solange keine äußere Kraft auf das Teilchen wirkt. Die Wirkung der äußeren Kraft wird nun darin bestehen, daß das Partikel

von seiner geraden Bahn abgelenkt wird; die Teilchen beschreiben jetzt Parabeln, deren Achsen mit Parallelen zur Kraftrichtung zusammenfallen. Ist φ der Winkel, den ein bestimmtes Teilchen am Anfang seiner Bahn mit der Kraftrichtung einschließt, dann ist die Verschiebung des Teilchens zu irgendeiner Zeit t in Kraftrichtung gleich

$$x = ct \cos \varphi + \frac{1}{2} b t^2$$

und senkrecht dazu

$$y = ct \sin \varphi .$$

Das Partikel erreicht also zur Zeit t den geradlinigen Abstand $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ vom Ausgangsunkt und dieser ist, da $\frac{bt}{c}$ klein gegen 1,

$$r = ct \left(1 + \frac{1}{2} \frac{bt}{c} \cos \varphi\right) .$$

Für die Zeit, die das Teilchen braucht, um bis zur Entfernung r vom Ausgangspunkt zu kommen, ergibt sich hieraus

$$t = \frac{r}{c} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{br}{c^2} \cos \varphi\right)$$

und mit diesem Wert wird schließlich die Verschiebung des Teilchens in Kraftrichtung

$$x = r \cos \varphi + \frac{1}{2} \frac{br^2}{c^2} \sin^2 \varphi .$$

Nimmt man an, daß die Teilchen zu Beginn ihrer Bahnen nach allen Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausfahren, dann beginnt der Bruchteil $\frac{1}{2} \sin \varphi \, d\varphi$ der Teilchen seine Bahn unter einem Winkel zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ zur Kraftrichtung; die mittlere Verschiebung aller bis zum Abstand r kommenden Teilchen ist daher

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi x \sin \varphi \, d\varphi = \frac{1}{3} \frac{br^2}{c^2} .$$

Nun beträgt nach Clausius die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurücklegt $\frac{1}{l} e^{-r/l} dr$, wo l die mittlere Weglänge des Partikels bezeichnet. Die mittlere Verschiebung eines Teilchens auf der freien Weglänge ist daher gleich $\frac{2}{3} \frac{bl^2}{c^2}$, da der Mittelwert $\overline{r^2} = 2 l^2$ ist. Dieser Weg wird im Mittel während der Zeit

$\bar{t} = \frac{l}{c}$ zurückgelegt; die Wanderungsgeschwindigkeit des Teilchens ist daher $\omega = \frac{2}{3} b \bar{t}$, was sich mit Benutzung von Gleichung (5) auch schreiben läßt:

$$\omega = \frac{2}{3} \frac{K}{D s^2 \pi W} \frac{1-\mu}{\sqrt{\mu}}. \tag{16}$$

Zu dieser Ableitung ist, abgesehen von besonderen Feinheiten, folgendes zu bemerken:

a) Die Annahme, daß ein Teilchen zu Beginn seiner Bahn nach jeder Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausfährt, trifft nicht zu; vielmehr ist im stationären Zustand zu Beginn der freien Weglänge schon eine mittlere Geschwindigkeit in Kraftrichtung vorhanden. Denn die geordnete Geschwindigkeit, die das Partikel am Ende seiner freien Weglänge durch die Beschleunigung der äußeren Kraft erhalten hat, wird durch den folgenden Stoß nicht ganz vernichtet, sondern es bleibt infolge seiner Trägheit stets ein ganz bestimmter Bruchteil dieser geordneten Geschwindigkeit in Kraftrichtung erhalten.

b) Die Ungleichheit der Weglängen wird zwar berücksichtigt, jedoch wird konstante Molekulargeschwindigkeit c vorausgesetzt, während in Wirklichkeit die Molekulargeschwindigkeit nach Maxwells Gesetz von Weglänge zu Weglänge verschieden ist. Die Berücksichtigung der Weglängenverteilung erfolgt außerdem noch in unrichtiger Weise, indem als Weg des Partikels der geradlinige Abstand r vom Ausgangspunkte eingesetzt wird, während der wahre Weg des Partikels — welcher hier in Frage kommt — ein Parabelbogen und daher stets größer als r ist. Bei Vermeidung dieses Umstandes würde in Gl. (16) statt $^2/_3$ der Faktor 1 erscheinen.

2. P. Drude, 1900 (2). Die Ableitung der Wanderungsgeschwindigkeitsformel, die nur für freie Elektronen gedacht ist, ist hier folgende: Sei c wieder die Geschwindigkeit des Partikels zu Beginn einer freien Weglänge, φ der Winkel, den die Bahn des Partikels zu Beginn der freien Weglänge mit der Kraftrichtung einschließt, dann legt das Partikel während der mittleren Stoßzeit $\bar{t}$ den Weg

$$s = c\bar{t} \cos \varphi + \frac{1}{2} b \bar{t}^2$$

in Kraftrichtung zurück. Unter der Annahme, daß jede Geschwindigkeitsrichtung des Partikels zu Beginn der freien Weglänge gleich wahrscheinlich sei, ist die mittlere Verschiebung des Teilchens gleich

$\frac{1}{2} b\bar{t}^2$, da $\cos \varphi$ im Mittel verschwindet. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist daher als Quotient aus Gesamtverschiebung durch Gesamtzeit $\omega = \frac{1}{2} b\bar{t}$, was sich auch schreiben läßt

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{K}{Ds^2 \pi W} \frac{1-\mu}{\sqrt{\mu}}. \tag{17}$$

Nicht berücksichtigt ist also in dieser Ableitung, daß

a) das Partikel infolge der aufhäufenden Wirkung der Trägheit zu Beginn der freien Weglänge schon eine mittlere Geschwindigkeit in Kraftrichtung besitzt (wie bei Gl. 16);

b) daß die Stoßzeiten $\bar{t}$ des Partikels nicht alle von gleicher Dauer, sondern nach Maßgabe des Weglängen- und Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes von Weglänge zu Weglänge verschieden sind.

3. P. Langevin, 1905 (8). Herr Langevin kommt, von einer ganz allgemein gültigen Formel Boltzmanns ausgehend, zu dem Resultat (unter Weglassung der Fernkräfte):

$$\omega = \frac{3}{4} \frac{K}{Ds^2 \pi W} \frac{1}{\sqrt{\mu}}. \tag{18}$$

Die Herleitung dieser Formel kann jedoch nicht als ganz einwandfrei bezeichnet werden. Dies liegt daran, daß zur Auswertung der Boltzmannschen Formel die genaue Geschwindigkeitsverteilungsfunktion des Partikels bekannt sein muß. Herr Langevin nimmt nun an, daß diese Maxwells Verteilungsgesetz entspricht, was jedoch nicht exakt zutreffen kann, da dieses Gesetz gleichförmige Geschwindigkeiten auf der freien Weglänge voraussetzt, während in Wirklichkeit die Bewegung des Partikels infolge der äußeren Kraft eine beschleunigte ist. Selbst wenn die Abweichung der wirklichen Geschwindigkeitsverteilungsfunktion von der Maxwells nur gering ist, kann dies doch von merklichem Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit sein, da diese selbst nur eine gegen die Molekularbewegung kleine Geschwindigkeit ist und was hier auch tatsächlich eintritt (11). Man kann daher wohl sagen, daß die Genauigkeit der Wanderungsgeschwindigkeitsformel Herrn Langevins bisher sehr überschätzt worden ist.

4. J. J. Thomson, 1906 (9). Die Formel von J. J. Thomson ist nur eine Wiederholung der älteren, historisch schätzbaren Formel von Drude (1900). Ihr Mangel ist — wie bei der Formel von Drude —, daß sie nicht nur die molekularen Ungleichheiten, sondern

auch die aufhäufende Wirkung der Trägheit des Partikels vernachlässigt, wodurch sie für molekulare und größere Partikel wesentlich ungenau bzw. ganz falsch wird.

5. S. P. Townsend, 1912 (10). Herr Townsend berechnet die Wanderungsgeschwindigkeit zunächst ohne Berücksichtigung der aufhäufenden Wirkung der Trägheit des Partikels und kommt zu derselben Gleichung wie Drude, sucht aber das Endergebnis zu verbessern, indem er noch die Weglängenverteilung nach Clausius berücksichtigt, was zur Formel von Drude noch einen Faktor 2 liefert. Diese Verbesserung der Drudeschen Formel ist jedoch auch nur angenähert richtig, da sie nur die Ungleichheiten der Weglängen, nicht dagegen die der Geschwindigkeiten berücksichtigt[1]).

Herr Townsend berücksichtigt die Wirkung der Trägheit des Partikels in folgender Weise: Man sehe für einen Augenblick von der Wirkung der äußeren Kraft ab. Fällt dann irgendwann eine freie Weglänge des Partikels in Kraftrichtung, dann wird die Wirkung der Trägheit des Partikels darin bestehen, daß die folgenden Weglängen im Mittel auch wieder in Kraftrichtung fallen. Sind also $l_1 \ldots l_n$ die auf die gedachte Weglänge folgenden Weglängen, $\varphi_1 \ldots \varphi_n$ die Winkel, die sie mit der ursprünglichen Richtung einschließen, dann legt das Partikel in der ursprünglichen Richtung infolge seiner Trägkeit noch den Weg

$$\lambda = l_1 \cos \varphi_1 + l_2 \cos \varphi_2 + \ldots l_n \cos \varphi_n$$

zurück. λ hat einen bestimmten endlichen Wert, da die Winkel φ anfänglich im Mittel spitze Winkel sind und erst mit wachsender Weglängenzahl sich einem Rechten nähern. Besitzt daher das Partikel kurz vor seinem Zusammenstoß die Geschwindigkeitskomponente u in Kraftrichtung, so wird es infolge seiner Trägheit noch den Weg

$$u(t_1 \cos \varphi_1 + t_2 \cos \varphi_2 + \ldots t_n \cdot \cos \varphi_n) = \frac{u\lambda}{c}$$

in Kraftrichtung zurücklegen, ehe die gerichtete Geschwindigkeitskomponente u gänzlich in ungeordnete Molekularbewegung verwandelt ist.

Nun ist beim Vorhandensein einer äußeren Kraft die Geschwindigkeitskomponente u im Mittel $u = bt$; das Partikel legt daher während vieler aufeinanderfolgender Stoßzeiten $t_1 \ldots t_n$ den Weg

1) Bei Berücksichtigung nur des Clausiusschen Weglängenverteilungsgesetzes ist $\overline{t^2} = 2\bar{t}^2$; berücksichtigt man auch die Ungleichheiten der Geschwindigkeiten, dann ist $\overline{t^2} = \frac{8}{\pi}\bar{t}^2$; vgl. Gleichung (7).

$$s = \left(\frac{1}{2} b t_1^2 + \ldots \frac{1}{2} b t_n^2\right) + \frac{\lambda b}{c}(t_1 + \ldots t_n)$$

zurück. Unter Annahme konstanter Molekulargeschwindigkeit c und Berücksichtigung des Clausiusschen Weglängenverteilungsgesetzes ist die erste Klammer gleich $n \cdot b\overline{t}^2$; die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit ist daher $\omega = b\overline{t}\left(1 + \frac{\lambda}{l}\right)$, wo l wieder die mittlere freie Weglänge des Partikels bedeutet.

Herr Townsend findet auf Grund von Diffusionsbetrachtungen $\frac{\lambda}{l} = \frac{\mu}{1-\mu} - 1$ und mit diesem Wert wird schließlich

$$\omega = \frac{K}{D s^2 \pi W} \sqrt{\mu}. \tag{19}$$

Hierzu ist folgendes zu bemerken: Die Gleichung $\omega = b\overline{t}(1 + \lambda/l)$ berücksichtigt zwar die aufhäufende Wirkung der Trägheit des Partikels durch Hinzufügen eines Zusatzgliedes λ zur freien Weglänge des Partikels ganz richtig, jedoch ist die Berechnung von λ vollkommen verfehlt, indem Herr Townsend eine seiner Formeln falsch ansetzt[1]). Bei Vermeidung des Townsendschen Fehlers ist $\lambda/l = \frac{\mu}{1-\mu}$ und mit diesem Wert würde

$$\omega = \frac{K}{D s^2 \pi W} \frac{1}{\sqrt{\mu}}. \tag{20}$$

Dieses Resultat folgt übrigens auch aus der Lenardschen Ableitung von 1900, wenn man den quadratischen Mittelwert der Stoßzeiten zu $\overline{t^2} = 2\overline{t}^2$ ansetzt, d. h. nur die Verteilung der Weglängen, aber nicht die der Geschwindigkeiten berücksichtigt. Man kann daher infolge des unterlaufenen Fehlers die Townsendsche Gleichung (19) für vollkommen verfehlt bezeichnen.

Überblicken wir das in diesem Abschnitt Gesagte, dann erkennt man, daß keine der angeführten Formeln Anspruch auf Exaktheit machen kann, daß sie sogar trotz neueren Datums einen wunderlichen Rückschritt gegenüber der einfachen Lenardschen Formel von 1900 bedeuten — mit Ausnahme vielleicht der Formel Herrn Langevins

1) Es ist dies die Formel auf S. 205 der Townsendschen Originalabhandlung $K = \frac{1}{3} l' V' = \frac{1}{3}(\lambda + l) V$, die richtiger heißen müßte

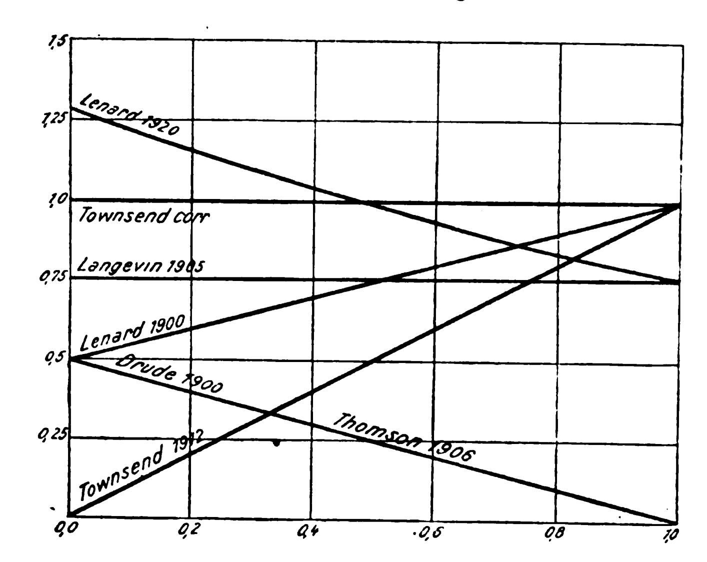
$$K = \frac{1}{3}(l' + \lambda') V' = \frac{1}{3}(l + \lambda) V.$$

(1905) und dann nur, wenn man die Fernkräfte aus ihr wegläßt. Trotzdem haben alle diese Formeln kritiklos große Verbreitung in der Literatur gefunden und es mag daher nützlich erscheinen, vor Anwendungen — besonders der Thomsonschen und Townsendschen Formel — ausdrücklich zu warnen.

Anspruch auf Vollständigkeit hat nur die Wanderungsgeschwindigkeitsformel Herrn Lenards

$$\omega = \frac{K}{Ds^2\pi W}\,\frac{\mu + (1-\mu)\cdot 4/\pi}{\sqrt{\mu}}\,\frac{3}{3+\mu},$$

die alle bisher ersichtlich gewordenen Feinheiten wie Ungleichheiten der Weglängen und Geschwindigkeiten sowie den Einfluß der Molekularbewegung des Mediums auf die Geschwindigkeitsverluste des Partikels bei den Zusammenstößen berücksichtigt.



In der Figur findet sich eine graphische Darstellung derjenigen Faktoren, die zu dem Ausdruck $\frac{K}{Ds^2\pi W}\,\frac{1}{\sqrt{\mu}}$ hinzukommen, um die Wanderungsgeschwindigkeitsformeln der einzelnen Autoren zu bilden. Der Wirklichkeit entspricht die Kurve (Lenard 1920) und man sieht, daß keine der anderen Formeln als ganz richtig gelten kann. Vollkommen falsche Resultate gibt die Formel von Townsend für $\mu = 0$ und die Formel von Thomson für $\mu = 1$. Für alle Werte von μ in

praktisch guter Annäherung richtig ist die Formel von Lenard 1900, die korrigierte Townsendsche Formel und die Formel von Langevin von 1905, letztere mit Fortlassung der Fernkräfte.

5. Die dem Problem zugrunde liegenden Annahmen.

Das Problem der Wanderung eines Partikels in einem Gase war unter dem Gesichtspunkt betrachtet worden, daß sich das Partikel nach Art eines fremden Moleküls zwischen den Gasmolekülen bewegt und insbesondere an deren Wärmebewegung teilnimmt. Es waren im wesentlichen zwei Grundgedanken, die zur Wanderungsgeschwindigkeitsformel führten, und zwar betrifft der eine die Bewegungsgröße, der andere die lebendige Kraft des Partikels.

a) Trifft ein Partikel auf ein Gasmolekül, so erleidet es beim Zusammenstoß einen gewissen mittleren Verlust an Bewegungsgröße (Gl. 1); der Grundgedanke war dann der, daß im stationären Zustand Verlust an Bewegungsgröße beim Zusammenstoß und Gewinn an solcher auf der freien Weglänge durch die äußere Kraft sich das Gleichgewicht halten (Gl. 2 und 4).

b) Bezüglich der lebendigen Kraft wurde angenommen, daß diese im Mittel gleich der der Temperatur zugehörigen mittleren lebendigen Kraft eines Gasmoleküls sei. Dies kam dadurch zum Ausdruck, daß als mittlere Stoßzeit des wandernden Partikels (Gl. 5) diejenige eines mit den Gasmolekülen im Wärmegleichgewicht sich befindlicher Partikels angenommen wurde.

Beide Annahmen ergaben zusammen mit der Definitionsgleichung (3) die Wanderungsgeschwindigkeitsformel (6) des Partikels. Bemerkt sei, daß auf diese Weise eine der wirkenden Kraft proportionale Wanderungsgeschwindigkeit sich ergibt.

c) Ein Wärmegleichgewicht zwischen Partikel und Gasmolekülen ist aber nur dann vorhanden, wenn das Partikel die auf seiner freien Weglänge gewonnene lebendige Kraft beim folgenden Zusammenstoß im Mittel wieder vollständig an das getroffene Gasmolekül verliert.

Dies ist aber — vollkommen elastische Zusammenstöße vorausgesetzt — durchaus nicht der Fall. Vielmehr geht der Gewinn an lebendiger Kraft auf der freien Weglänge nur zu einem Teil auf das getroffene Gasmolekül über (4, S. 433), sodaß die lebendige Kraft des Partikels — und damit auch seine molekulare ungeordnete Geschwindigkeit — von Weglänge zu Weglänge zunehmen würde bis Energieverlust beim Zusammenstoß und Energiegewinn auf der freien Weglänge sich das Gleichgewicht halten. In diesem Gleichgewichts-

zustand würde die mittlere lebendige Kraft des Partikels jedenfalls größer als diejenige der Gasmoleküle sein, wodurch insbesondere Gl. (5) ungültig würde. Beträgt in diesem Gleichgewichtszustand die mittlere molekulare Geschwindigkeit des Partikels das a-fache seiner gastheoretischen Geschwindigkeit, dann würde hierdurch seine Wanderungsgeschwindigkeit auf den a-Teil vermindert (4, S. 401), wobei a noch von der äußeren Kraft abhängig wäre. Die genauere Überlegung ergibt für diesen Fall eine der Quadratwurzel aus der äußeren Kraft proportionale Wanderungsgeschwindigkeit.

Es entsteht nun die Frage, welcher der unter b oder c angeführten Gleichgewichtszustände der Wirklichkeit entspricht.

Die weitgehende Bestätigung des Ohmschen Gesetzes bei der Elektrizitätsleitung in Gasen hat gezeigt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektrizitätsträger in weiten Grenzen der Feldstärke proportional ist. Da eine dem Felde proportionale Wanderungsgeschwindigkeit nur dann resultiert, wenn die mittlere lebendige Kraft des Partikels unabhängig von der Feldstärke ist, kann hieraus geschlossen werden, daß das wandernde Partikel in diesem Falle im Wärmegleichgewicht mit dem Gase sich befindet. Denn nur wenn das Partikel keine merkliche Vermehrung seiner ursprünglich gastheoretischen ungeordneten Geschwindigkeit im Felde erfährt, kann diese Geschwindigkeit merklich unabhängig vom Felde bleiben und somit seine Wanderungsgeschwindigkeit dem Felde proportional sein (vgl. 4, S. 412 u. f.). Man muß dann allerdings annehmen, daß die Zusammenstöße des Partikels mit den Gasmolekülen nicht vollkommen elastischer Natur sind (vgl. 4, S. 412 u. 5, S. 77 u. f.). Jedenfalls muß betont werden, daß, solange das Ohmsche Gesetz gilt — d. h. bei nicht allzu hohen Feldern und allzu verdünnten Gasen — die Gültigkeit der auf Wärmegleichgewicht zwischen Partikel und Gasmolekülen beruhenden Wanderungsgeschwindigkeitsformel außer Zweifel steht. Dazu kommt noch, daß die aus dem Wärmegleichgewicht zwischen Partikel und Gasmolekülen hergeleitete Formel die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von Dichte und Temperatur des Gases gut wiedergibt (vgl. 1, S. 314), ferner spricht für ihre Richtigkeit, daß sie bei wachsender Partikelgröße vollkommenen Anschluß an die hydrodynamische Wanderungsgeschwindigkeitsformel gibt (vgl. 7, S. 684 u. f.).

Andererseits weiß man, daß bei der Elektrizitätsleitung in sehr verdünnten Gasen — z. B. in Kathodenröhren — ein Wärmegleichgewicht zwischen Kathodenstrahlen und Gasmolekülen nicht mehr besteht. Dies kommt darin zum Ausdruck, daß für diese Art von Elek-

trizitätsleitung das Ohmsche Gesetz nicht mehr gilt. Solche Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei verdünnten Gasen und hohen elektrischen Feldern sind von Herrn Lenard betrachtet worden (5, S. 55 u. f.); ferner haben Frank und Hertz (16) eine Wanderungsgeschwindigkeitsformel für den Grenzfall hergeleitet, daß die lebendige Kraft der Gasmoleküle verschwindend klein gegenüber derjenigen der wandernden Elektronen sei. Bemerkenswert an dieser Formel ist, daß die Wanderungsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus dem Felde sich ergibt; die Wanderungsgeschwindigkeit selbst ist nicht stationär, sondern nimmt mit wachsendem Weg dauernd ab. Da die Betrachtung solcher nicht stationärer Zustände außerhalb des Rahmens dieses Berichts liegt, sehen wir jedoch von der weiteren Verfolgung des Gegenstands ab.

II. Die Wanderung von Elektronen in Metallen.

Nach der Elektronentheorie besteht die Eigenschaft der Metalle, den elektrischen Strom gut zu leiten, auf der Anwesenheit freier Elektronen, die unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes zu wandern vermögen. Schon frühe sind Vorstellungen über die Bewegung dieser freien Elektronen in Metallen entwickelt worden, welche der kinetischen Theorie der Gase nachgebildet sind. Hiernach verhalten sich die freien Elektronen ganz als Gasmoleküle, die in geringer Anzahl zwischen andern Gasmolekülen — den Metallatomen — in Wärmebewegung begriffen sind. Die Vorstellungen über den Mechanismus der Wanderung freier Elektronen in Metallen sind also dieselben, wie sie im vorhergehenden Abschnitt I zur Herleitung der Wanderungsgeschwindigkeit eines Partikels beliebiger Masse in Gasen verwendet worden sind; das Besondere ist nur, daß im Falle freier Elektronen das Massenverhältnis $\mu = \frac{m}{m+M}$ als sehr klein zu denken ist. Auf die sonstigen Wechselwirkungen zwischen Elektron und Metallatomen (Absorption und Wiederfreiwerden, Abhängigkeit des absorbierenden Querschnitts von der Elektronengeschwindigkeit) soll hier — als nicht unmittelbar zum vorliegenden Problem gehörig — nicht eingegangen werden.

1. Herleitung der Wanderungsgeschwindigkeitsformel. Man betrachte mit Herrn Lenard ein bestimmtes Elektron auf einer sehr großen Zahl aufeinanderfolgender freier Weglängen. Sei c_n die molekulare Geschwindigkeit des Elektrons zu Beginn der n-freien Weglänge; φ_n der Winkel, den diese Geschwindigkeit mit der Kraftrichtung einschließt, t_n die Dauer dieser Weglänge, dann legt das

Elektron unter der Beschleunigung b der äußeren Kraft den Weg $c_n t_n \cos \varphi_n + \frac{1}{2} b t^2_n$ in Kraftrichtung zurück; die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit ist daher Quotient aus Gesamtweg durch Gesamtzeit

$$\omega = \frac{\Sigma c_n t_n \cos \varphi_n + \frac{1}{2} b \Sigma t^2_n}{\Sigma t_n}$$

da im Falle freier Elektronen im Mittel die Bewegungsrichtung nach dem Stoß unabhängig von der vor dem Stoße wird, d. h. jede Richtung nach dem Stoße gleich wahrscheinlich ist, verschwindet die erste Summe und es bleibt

$$\omega = \frac{1}{2} b \frac{\Sigma t^2}{\Sigma t} = \frac{1}{2} b \frac{\overline{t^2}}{\overline{t}} \cdot$$

Die hier auftretenden Zeitmittelwerte lassen sich im Falle freier Elektronen einfach berechnen. Man hat hierzu nur den Bruchteil von vielen aufeinanderfolgenden freien Vorgängen zu suchen, welche von bestimmter gleicher Dauer t sind. Nach Clausius beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron eine freie Weglänge zwischen l und $l + dl$ zurücklegt $N s^2 \pi e^{-N s^2 \pi l} dl$, oder da $l = ct$ wird die Wahrscheinlichkeit einer freien Wegdauer zwischen t und $t + dt$ gleich $N s^2 \pi c \cdot e^{-N s^2 \pi c t} dt$. Da das Elektron mit der Geschwindigkeit c in der Zeiteinheit durchschnittlich $N s^2 \pi c$ Zusammenstöße erleidet, kommen während dieser Zeit die Anzahl $(N s^2 \pi c)^2 \, e^{-N s^2 \pi c t} dt$ freie Weglängen von der Dauer zwischen t und $t + dt$ vor. Man hat jetzt noch zu berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit c des Elektrons nicht auf allen diesen freien Weglängen dieselbe ist, sondern nach Maßgabe eines Verteilungsgesetzes von Weglänge zu Weglänge sich ändert. Ist dann $f(c)\, dc$ die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein einer Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$, so wird die gesuchte Wahrscheinlichkeit gleich

$$W(t)\, dt = N s^2 \pi \cdot \frac{\int c^2 e^{-N s^2 \pi c t} f(c)\, dc}{\int c f(c)\, dc} \cdot dt,$$

nämlich Anzahl aller Weglängen von bestimmter Dauer t durch Gesamtzahl aller in der Zeiteinheit vorkommenden Weglängen.

Mit diesem Werte berechnet sich die Wanderungsgeschwindigkeit zu

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{\int_0^\infty t^2 W(t)\, dt}{\int_0^\infty t W(t)\, dt} = \frac{b}{N s^2 \pi} \int_0^\infty \frac{1}{c} f(c)\, dc$$

Setzt man noch für $f(c)$ Maxwells Verteilungsgesetz ein, dann erhält man nach der Integration und einigen Umformungen

$$\omega = \frac{4}{\pi} \frac{K}{D s^2 \pi W \sqrt{\mu}}.$$

Dies ist derselbe Wert, den man aus der allgemeinen Wanderungsgeschwindigkeitsformel Gl. (12) für verschwindend kleine Werte von μ erhält.

2. Vergleich mit den Wanderungsgeschwindigkeitsformeln anderer Autoren. Tabelle II gibt eine Zusammenstellung von verschiedenen Formeln der im Abschnitt I erwähnten Autoren.

Tabelle II.

Autor	Wanderungsgeschwindigkeit
Riecke 1898	$\omega = \frac{2}{3} \cdot \frac{K}{D s^2 \pi W \sqrt{\mu}}$
Lenard 1900, Drude 1900, Thomson 1906	$\omega = \frac{1}{2} \cdot \frac{K}{D s^2 \pi W \sqrt{\mu}}$
Langevin 1905	$\omega = \frac{3}{4} \cdot \frac{K}{D s^2 \pi W \sqrt{\mu}}$
Townsend 1912	$\omega = \mu \cdot \frac{K}{D s^2 \pi W \sqrt{\mu}}$
Lenard 1920	$\omega = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{K}{D s^2 \pi W \sqrt{\mu}}$

Anspruch auf Exaktheit kommt nur der Formel Herrn Lenards 1920 zu, da die Ableitungen der andern Autoren unter mehr oder minder erheblichen Mängeln leiden. Ganz unrichtig ist die Gleichung Herrn Townsends, die — auch der Größenordnung nach — vollkommen falsche Werte angibt.

Alle hier angeführten Wanderungsgeschwindigkeitsformeln sind gedacht als Quotient aus mittlerem Weg in Kraftrichtung den ein einzelnes Elektron während sehr vieler aufeinanderfolgender freien Weglängen zurücklegt, durch die Zeit, die dazu nötig war, diesen Weg zu durchlaufen.

Es ist wichtig, auf diesen Umstand besonders hinzuweisen. Denn

bekanntlich lassen sich in der kinetischen Gastheorie Mittelwerte — wie mittlere freie Weglänge, mittlere Geschwindigkeit usw. — in verschiedener Weise definieren, und je nach der Definition werden auch die Mittelwerte einer und derselben Größe verschieden ausfallen.

So läßt sich — abweichend von der im Obigen gegebenen Definition — eine Wanderungsgeschwindigkeit auch in der Weise festlegen, daß man nicht ein einzelnes Elektron auf vielen aufeinanderfolgenden freien Weglängen, sondern vieler Elektronen gleichzeitig jedes auf seiner Weglänge betrachtet und aus allen in diesem Augenblicke vorhandenen Geschwindigkeiten die mittlere Geschwindigkeit in Kraftrichtung bildet.

Dies läßt sich in der Weise darstellen, daß, wenn man mit $f(u, v, w)\, du\, dv\, dw$ die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen von Geschwindigkeitskomponenten zwischen u, v, w und $u + du$, $v + dv$, $w + dw$ bezeichnet, die mittlere Geschwindigkeit sich zu

$$\omega = \int\int\int u\, f(u, v, w)\, du\, dv\, dw$$

ergibt. Hierbei muß die Funktion $f(u, v, w)$ explizite bekannt sein. Sind keine äußern Kräfte vorhanden, dann ist $f(u, v, w)$ die bekannte Maxwellsche Verteilungsfunktion, beim Vorhandensein solcher tritt jedoch eine Abweichung von Maxwells Gesetz ein.

Boltzmann (19) hat als erster in seinen Vorlesungen über Gastheorie eine ganz allgemeine Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion $f(u, v, w)$ aufgestellt; hat jedoch — wohl infolge der außerordentlichen mathematischen Schwierigkeiten — die für den hier in Frage kommenden Fall keine Lösung angegeben.

Später hat dann H. A. Lorentz (20) die Differentialgleichung für den Fall freier Elektronen von neuem aufgestellt und auch eine Lösung derselben angegeben. Lorentz findet die Wanderungsgeschwindigkeit zu

$$\omega = \frac{8}{3\pi} \frac{K}{D s^2 \pi W \sqrt{\mu}},$$

d. i. gerade $^2/_3$ des Wertes, den Herr Lenard angegeben hat.

Weitere Arbeiten, die alle den gleichen Weg verfolgen, stammen von P. Debye (22), N. Bohr (21) u. a. m. Das Wesentliche ist, daß alle diese Autoren zu demselben Werte der Wanderungsgeschwindigkeit wie H. A. Lorentz kommen.

Es bleibt also zwischen diesen Formeln und derjenigen Herrn Lenards ein Unterschied um den Faktor $^2/_3$ bestehen. Man muß annehmen, daß dieser Unterschied entweder nur durch die in beiden

Fällen verschiedene Definition der Wanderungsgeschwindigkeit bedingt ist, oder — bis zur Beibringung eines Gegenbeweises — daß außerdem den Theorien von H. A. Lorentz, Debye und Bohr noch irgendein gemeinsamer Mangel anhaftet. In der Ableitung Herrn Lenards, der wir eingehend kritisch gefolgt sind, ist ein solcher nach Anbringung der letzten Verfeinerungen (6) nicht ersichtlich geworden. Was dabei die von Herrn Lenard benützte Definition anlangt, so ist es diejenige, die unmittelbar der Anwendung sich anpaßt, bei welcher es immer auf den in der Zeiteinheit zurückgelegten Weg des wandernden Elektrons in Kraftrichtung ankommt.

III. Der Anschluß der gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformel an das Stokes-Kirchhoffsche hydrodynamische Widerstandsgesetz.

Im Folgenden soll mit Herrn Lenard (7, S. 684 u. f.) der Übergang der ausschließlich dem Vorstellungskreis der kinetischen Gastheorie entstammenden und für genügend kleine Partikel geltenden gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln zum Stokes-Kirchhoffschen Widerstandsgesetz betrachtet werden, welches seinerseits ebenso ausschließlich der Hydrodynamik entnommen ist und für genügend große Partikel gilt [1]). Hierdurch wird die vermeintliche Lücke, welche bisher die Beherrschung des oft besonders interessierenden Falles von Partikeln gewisser mittlerer Kleinheit unsicher machte, so gut wie vollkommen geschlossen, und es ist die Wanderungsgeschwindigkeit bzw. der Reibungswiderstand beliebiger kugeliger Partikel jeder vorkommenden Größe — Elektron, Atom, Molekül, komplexes Molekül, ultramikroskopisches bis mikroskopisches Partikel und Kugel von beliebiger, unmittelbar sichtbarer Größe — in Gasen und auch in Flüssigkeiten ohne wesentliche Unsicherheit angebbar geworden.

1. Gültigkeitsbereich der Stokes-Kirchhoffschen Gleichung.

Es bedeute K wieder die treibende Kraft, η die Konstante der inneren Reibung des Mediums, R den Partikelradius. Das Stokes-Kirchhoffsche Widerstandsgesetz (24)

1) Herr Weyssenhoff hat ebenfalls eine Untersuchung über das Gültigkeitsbereich der Stokes-Kirchhoffschen Formel in Aussicht gestellt, von der bisher nur der hydrodynamische Teil erschienen ist (23); der zweite, noch nicht erschienene Teil soll den Anschluß an die gaskinetischen Formeln enthalten.

$$\omega = \frac{K}{6\pi\eta R} \tag{21}$$

ist nach der Seite der kleinen Kugelradien R beschränkt durch seine Herleitung aus den hydrodynamischen Grundgleichungen, welche das Medium bis zu beliebig kleinen Volumelementen als homogen behandeln, während es in Wirklichkeit molekulare Struktur besitzt. Letzteres hat zur Folge, daß die Gleichung (21) ungültig wird, sobald das Medium innerhalb Räumen von Partikelgröße nicht mehr als merklich homogen angesehen werden kann, und zwar findet man, daß die Gültigkeit der hydrodynamischen Gleichung (21) an die Bedingung gebunden ist, daß der Partikelradius R sehr groß sein müsse gegenüber der freien Weglänge[1]) L der Mediumsmoleküle oder also an die Bedingung $R \gg L$.

Ist vorstehende Bedingung nicht erfüllt, was bei sehr kleinen Kugeln der Fall ist, dann tritt nach Cunningham (25) ein Faktor $1 + A \cdot L/R$ zum Stokes-Kirchhoffschen Widerstandsgesetz, sodaß hydrodynamisch

$$\omega_h = \frac{K}{6\pi\eta R}\left(1 + A\frac{L}{R}\right) \tag{22}$$

wird, worin A je nach dem Verhalten der Mediumsmoleküle an der Partikeloberfläche ein bestimmter Zahlenkoeffizient ist. Man sieht, daß man für $L/R \ll 1$ wieder zur Stokes-Kirchhoffschen Gleichung zurückkommt; bei sehr kleinen Kugelradien R dagegen gewinnt der Zusatzfaktor steigenden Einfluß. Dabei entspricht nach Herrn Cunninghams Rechnungsweise dem Zahlenkoeffizient A ein Wert 1,63 im Falle der elastischen Zusammenstöße (Fall A); Mac Keehan (26) hat die Rechnung auch für andere als elastische Stoßfälle durchgeführt und findet $A = 1{,}5$ bzw. 1,2 und 1,05, entsprechend den auf S. 209 erwähnten Stoßfällen A bzw. B und D, während der Fall C bei so großen Partikeln nicht in Frage kommt.

Die Cunninghamsche Formel (22) ist bekanntlich durch Versuche gut bestätigt worden, und zwar kam man zu richtiger Darstellung der Beobachtungen, wenn man A den Wert 1,03 (Knudsen und Weber (27) an Glaskugeln, ebenso Silvey (28) am Quecksilbertröpfchen) bzw. 1,00 (Mac Keehan an Wachskügelchen) erteilte.

Trotz guter Bestätigung der Gleichung (22) in sehr weiten Grenzen

---

1) Die freie Weglänge eines Mediumsmoleküls ist bekanntlich $L = \frac{1}{4Nr^2\pi\sqrt{2}}$, wo r den Radius eines Mediumsmoleküls bezeichnet.

kann aber nicht erwartet werden, daß sie bis zu beliebig kleinen Partikelradien herab gelte. Auch das Gültigkeitsbereich dieser Gleichung hat durch Beschränkungen in der Ableitungsweise eine untere Grenze; die nähere Überlegung zeigt, daß die unzweifelhafte Gültigkeit der Gleichung (22) auf $R \gg \lambda$ anzunehmen ist, wo λ den mittleren Molekülabstand des Mediums, gemessen von Zentrum zu Zentrum, bedeutet[1]). In Flüssigkeiten, wo L klein ist, genügt wohl $R > \lambda$.

2. Gültigkeitsbereich der gaskinetischen Gleichung.

Das Gültigkeitsbereich der gaskinetischen Gleichung ist ebenfalls ein beschränktes, denn die Formel

$$\omega_g = \frac{K}{D(r+R)^2 \pi W} \frac{\mu + (1-\mu)\cdot 4/\pi}{\sqrt{\mu}} \frac{3}{3+\mu} \tag{23}$$

beruht auf den Prinzipien der kinetischen Gastheorie und kann daher nur so lange gelten, als die Voraussetzungen für jene Prinzipien erfüllt sind. Gleichung (23) ist besonders für ganz kleine Partikelradien geeignet, also gerade dort, wo die hydrodynamische Gleichung (22) bzw. (21) versagt. Nach der Seite der kleinen Partikelradien ist ihrer Gültigkeit in der Tat keine Grenze gesetzt. Für die Frage, wo schließlich bei wachsendem Partikelradius das Versagen der gaskinetischen Gleichung eintritt, erscheint der Umstand entscheidend, daß der Partikelradius nicht größer sein dürfe als die freie Weglänge L der Mediumsmoleküle. Man hat daher $R \leqq L$ als Bedingung für die Gültigkeit der gaskinetischen Gleichung (23) anzusehen, derart, daß an der Grenze $R = L$ noch gute Annäherung, bei abnehmendem $\frac{R}{L}$ aber schnell wachsende Genauigkeit der Gleichung zu erwarten ist.

Diese Überlegungen gelten für Gase; sie gelten aber auch unmittelbar für flüssige Medien, mit dem Unterschied, daß an Stelle von L der mittlere Molekülabstand λ tritt, was gegenüber $R \leqq L$ keinen Widerspruch, sondern — da hier stets $L < \lambda$ — eine nennenswerte Erweiterung des Gültigkeitsbereichs bedeutet.

In Zusammenfassung läßt sich über die Gültigkeitsbereiche der hydrodynamischen bzw. gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformel folgendes sagen:

---

1) In Gasen ist $L = \frac{\lambda^3}{4 r^2 \pi \sqrt{2}}$, daher $L > \lambda$; in Flüssigkeiten ist (s. 7, S. 693) dagegen $\lambda = L + 2r$, d. h. $L < \lambda$.

a) Gasförmige Medien. $L = \frac{\lambda^3}{4r^2\pi\sqrt{2}}$; $L > \lambda$.

Die hydrodynamische Gleichung (22) gilt für Kugeln von beliebiger, unmittelbar sichtbarer Größe bis herab zu Partikeln, deren Radius noch sehr groß ist gegenüber dem mittleren Molekularabstand λ, also $R \gg \lambda$.

Die gaskinetische Gleichung (23) gilt dagegen für allerkleinste Partikel herauf bis zu Kugeln, deren Radius höchstens gleich der freien Weglänge L der Mediumsmoleküle sind; ihr Gültigkeitsbereich ist $R \leqq L$.

Man sieht — da $L < \lambda$ —, daß beide Bereiche aneinander grenzen, ja sogar ineinander übergreifen können. Letzteres muß stattfinden, wenn L sehr viel größer ist als λ, also bei Gasen von nicht allzu hohem Druck. Man hat daher bei Gasen für Partikelradien zwischen λ und L zwei Wanderungsgeschwindigkeitsformeln zur Verfügung und es wäre zweifelhaft, welche der beiden Gleichungen vorzuziehen sei; doch treffen sie in der Tat in dieser Gegend mit identischem Resultat zusammen, wie der folgende Abschnitt 3 zeigt.

b) Flüssige Medien. $\lambda = L + 2r$; $L < \lambda$.

Die hydrodynamische Gleichung (22) gilt hier für alle $R > \lambda$. Für $R \lesseqgtr \lambda$ gilt dann die gaskinetische Gleichung (23) und man sieht, daß sich beide Gültigkeitsbereiche nahe berühren. Man hat also auch hier für jeden Fall eine Gleichung mit mindestens angenäherter Gültigkeit zur Verfügung; nur bei Radienwerten, die λ nur wenig überschreiten, ist einige Unsicherheit zu erwarten.

3. Vergleich der gaskinetischen Lösung mit der hydrodynamischen.

Die im Vorstehenden angedeutete Berührung der Gültigkeitsbereiche der beiden ganz verschiedenen Theorien entnommenen Wanderungsgeschwindigkeitsgleichungen (22) und (23) in Gasen hat Herrn Lenard Anlaß gegeben, dieselben miteinander zu vergleichen, was dadurch geschieht, daß man Gleichung (23) auf größte Radien, Gleichung (22) auf kleinste Radien jeweils innerhalb des Gültigkeitsbereichs anwendet und zusieht, ob übereinstimmende Ausdrücke sich ergeben. Die Vergleichung ist für die vier möglichen Stoßfälle A, B, C und D gesondert durchgeführt worden mit folgendem Resultat:

Fall A. (Elastische Reflexion.) Hier wird nach Gleichung (13) mit $s = R$ und $\mu = 1$ gaskinetisch

$$\omega_g = 0{,}75 \frac{K}{D R^2 \pi W}.$$

In der hydrodynamischen Gleichung (22) ist $R \ll L$ zu setzen, wodurch unter Benutzung des nach der kinetischen Gastheorie geltenden Wertes $\eta = 0{,}310$ DWL. und $A = 1{,}5$ nach Mac Keehan hydrodynamisch wird

$$\omega_h = 0{,}81 \frac{K}{D R^2 \pi W}$$

und man sieht vollkommene Übereinstimmung der beiden Gleichungen in bezug auf die Größen D, K und W und genügende Übereinstimmung in bezug auf den Zahlenkoeffizient. Die Übereinstimmung wäre vollkommen, wenn man $A = 1{,}4$ setzte anstatt 1,5 nach Mac Keehan oder 1,63 nach Cunningham.

Fall B. (Diffuse Reflexion.) Hier wird gaskinetisch nach Gleichung (14)

$$\omega_g = 0{,}56 \frac{K}{D R^2 \pi W},$$

und hydrodynamisch

$$\omega_h = 0{,}65 \frac{K}{D R^2 \pi W},$$

wobei in letzter Gleichung $A = 1{,}2$ gesetzt ist, was nach Mac Keehan dem Fall B entspricht. Abänderung von A in $A = 1{,}1$ würde vollkommene Übereinstimmung ergeben.

Fall C führt gaskinetisch auf den Fall A zurück. Die hydrodynamische Lösung ist für diesen Fall nicht entwickelt; sie würde aber auch kaum Anwendung finden können, da die verhältnismäßig großen Partikel genügend schnelle Rotation bzw. schnellen inneren Wärmeaustausch, kaum erwarten lassen.

Fall D. (Senkrechtes Abdampfen bei nicht rotierendem Partikel.) Hier ist gaskinetisch nach Gleichung (15)

$$\omega = 0{,}45 \frac{K}{D R^2 \pi W}$$

und hydrodynamisch

$$\omega_h = 0{,}57 \frac{K}{D R^2 \pi W},$$

wobei in letzter Gleichung nach Mac Keehan $A = 1{,}05$ gesetzt ist. Vollkommen wäre die Übereinstimmung für $A = 0{,}84$.

Wie man sieht, führen gaskinetische und hydrodynamische Gleichungen bezüglich der Größen D, R und W zu denselben Resultaten

nur in bezug auf die Zahlenkoeffizienten herrscht einige Abweichung Es mag dies an den in Tabelle III verzeichneten Werten von A nach Cunningham oder Mac Keehan liegen [1]), und es erscheint bei der Unsicherheit, welche aus der Nichtübereinstimmung der Berechnungen der verschiedenen Autoren gefolgert werden könnte, in der Tat nicht unangebracht, den Lenardschen Werten von A bis auf weiteres den Vorzug zu geben, da nur sie Übereinstimmung der gaskinetischen und hydrodynamischen Gleichungen an der gemeinsamen Grenze ergeben. Dies mag um so gerechtfertigter erscheinen, als der experimentell gefundene Wert von $A = 1{,}05$ bzw. 1,00 durchaus nicht den Mac Keehanschen Wert 1,05 (Fall D) bestätigt, da es sich bei den Versuchen in Wirklichkeit nicht genau um den Fall D, sondern um einen zwischen B und D gelegenen Fall handelt, was nach Herrn Lenard Werte von A zwischen 0,84 und 1,1 erwarten läßt, ganz wie es die Beobachtungen auch ergeben.

Tabelle III.

	Cunningham	MacKeehan	Zerner	Lenard
Fall A . . .	$A = 1{,}63$	$A = 1{,}5$	$A = 1{,}58$	$A = 1{,}4$
Fall B . . .	—	$A = 1{,}2$		$A = 1{,}1$
Fall D . . .	$A = 0{,}82$	$A = 1{,}05$	$A = 1{,}40$	$A = 0{,}84$

Es mag vielleicht nützlich erscheinen, durch einen Beispielsfall mit Herrn Lenard (7, S. 699) zu zeigen, daß der Übergang von gaskinetischer zu hydrodynamischer Gleichung mit wachsendem Partikelradius stetig und ohne jeden Sprung stattfindet, wobei als Medium atmosphärische Luft von Zimmertemperatur und Atmosphärendruck gewählt ist.

Man ersieht aus Tabelle IV, daß gaskinetisch und hydrodynamisch berechnete Werte im mittleren Teil der Tabelle in der Tat zusammenfallen. Trägt man ω_g/K und ω_h/K als Funktionen von R graphisch auf, so bilden sie zwei Kurven, die in dieser mittleren Radiengegend

1) Neuerdings hat Herr Zerner (29) den Faktor A für verschiedene Stoßfälle neu berechnet (vgl. Tab. II); außerdem hat Herr Zerner eine neue Veröffentlichung in Aussicht gestellt, in welcher A als Funktion von R/L berechnet werden soll. Die Versuche von Mac Keehan (26), Knudsen und Weber (27) und neuerdings von Meyer und Gerlach (30) haben in der Tat gezeigt, daß A keine Konstante ist, sondern von R/L abhängt. Hier interessiert natürlich nur der Wert von A für verschwindend kleine Werte von R/L.

Tabelle IV.

Gaskinetisch und hydrodynamisch berechnete Wanderungsgeschwindigkeiten in Luft (1 Atm. 20° C)[1].

Partikelradius R 10^{-8} cm	Wanderungsgeschwindigkeit cm sec^{-1} dyn^{-1} ω_g/K	ω_h/K	Beispielsfall
0	**6,7 · 10¹⁵**	∞	freie Elektronen in N_2
1,5 (= r)	**840 · 10¹⁰**	1800 · 10¹⁰	einzelnes Luftmolekül
10	**31 · 10¹⁰**	39 · 10¹⁰	El. Träger in kernfr. Luft
30 (= λ)	**4,2 · 10¹⁰**	**4,4 · 10¹⁰**	ultramikroskop. Partikel
50	**1,6 · 10¹⁰**	**1,6 · 10¹⁰**	ultramikroskop. Partikel
100	**0,40 · 10¹⁰**	**0,42 · 10¹⁰**	ultramikroskop. Partikel
200	**0,10 · 10¹⁰**	**0,11 · 10¹⁰**	ultramikroskop. Partikel
500	**170 · 10⁶**	**210 · 10⁶**	ultramikroskop. Partikel
1000 (= L)	42 · 10⁶	**67 · 10⁶**	ultramikroskop. Partikel
5000	1,65 · 10⁶	**7,1 · 10⁶**	mikroskop. Partikel
10000	0,42 · 10⁶	**3,2 · 10⁶**	mikroskop. Partikel

zusammentreffen, und zwar durch Berührung, nicht etwa durch Schnitt. Man sieht auch, daß die Berührung sehr flach ist, sodaß ω_g und ω_h längs einer großen Strecke — von etwa $R = 500 \cdot 10^{-8}$ cm in der Tabelle — sehr nahe gemeinsamen Verlauf haben.

Der vortreffliche Aneinanderschluß der gaskinetischen und der hydrodynamischen Gleichung, welcher im gewählten Beispielsfalle verdeutlicht ist, gilt jedoch nicht nur für diesen besonderen Fall, sondern für alle gasförmigen Medien von nicht allzu hohem Druck überhaupt.

IV. Flüssige Medien; elektrolytische Ionen.

Die Vorstellungen der kinetischen Gastheorie hat man bekanntlich mit großem Erfolg auf den flüssigen Aggregatzustand angewandt, wobei nur an die Brauchbarkeit der Gleichung van der Waals weit über die kritische Dichte hinaus oder auf die vorzüglieh bestätigte Theorie der Brownschen Molekularbewegung (Einstein, Perrin erinnert sei. Herr Lenard hat es daher unternommen, seine gaskinetische Gleichung auch für flüssige Medien einzurichten, um sie dann auf den besonders interessierenden Fall der Ionenwanderung anzuwenden.

1) Im Gültigkeitsbereich der betreffenden Gleichungen befindliche Zahlen sind fett gedruckt.

1. Freiraumfaktor ψ, seine Berechnung aus der Kompressibilität.

Die Besonderheit des flüssigen Aggregatzustands äußert sich in der gaskinetischen Betrachtungsweise dadurch, daß man die Raumerfüllung der Mediumsmoleküle nicht vernachlässigen darf, wie man es sonst bei Gasen zu tun pflegt. Man bringt dies dadurch zum Ausdruck, daß zu den bekannten gaskinetischen Formeln für freie Weglänge des Partikels und der Mediumsmoleküle ein Faktor ψ tritt, welcher die Raumerfüllung der Mediumsmoleküle berücksichtigt. Dabei ist in der Bezeichnungsweise der van der Waalsschen Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

der Freiraumfaktor

$$\psi = \frac{v - b}{v} \tag{24}$$

zu setzen (7, S. 704).

Um ψ zu berechnen, schlägt Herr Lenard den Weg über die Kompressibilität ein. Denn diese ist in erster Linie bedingt durch die zwischen den Molekülen verfügbaren Zwischenräume; sie muß also über $\frac{v-b}{v}$ Auskunft geben. Ist γ die Kompressibilität, P der innere Druck oder „Normaldruck" der Flüssigkeit, dann erhält Herr Lenard, von der van der Waalsschen Gleichung ausgehend (7, S. 707)

$$\psi = \frac{\gamma P}{1 - \gamma v \dfrac{\partial P}{\partial v}}, \tag{25}$$

und diese Gleichung ergibt schließlich mit Benutzung von Messungsresultaten Amagats für Wasser von 20°

$$\psi = 0{,}17.$$

2. Vergleich der gaskinetisch und hydrodynamisch berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten in Wasser.

Der gaskinetische Ausdruck für die Wanderungsgeschwindigkeit nimmt mit dem Freiraumfaktor ψ zur freien Weglänge des Partikels — da letztere im Zähler des Ausdrucks vorkommt — für Flüssigkeiten die Form an

$$\omega_g = \frac{K}{D s^2 \pi W} \cdot \frac{\mu + (1 - \mu) \cdot 4/\pi}{\sqrt{\mu}} \frac{3}{3 + \mu} \cdot \psi, \tag{26}$$

wobei Fall A (elastische Reflexion) vorausgesetzt ist. Das Gültigkeitsbereich dieser Gleichung ist, wie bereits früher angegeben, $R \overline{\overline{<}} \lambda$, oder, da in Flüssigkeiten $\lambda = L + 2r$, die freie Weglänge L aber sehr klein ist, wird das Gültigkeitsbereich $R \overline{\overline{>}} 2r$.

Der hydrodynamische Wanderungsgeschwindigkeitsausdruck ist innerhalb seines Gültigkeitsbereichs die einfache Stokes-Kirchhoffsche Gleichung

$$\omega_h = \frac{K}{6 \pi \eta R}, \tag{27}$$

und diese Gleichung gilt für alle beliebig großen Partikel bis herab zu Kugeln von etwa sechsfachem Mediumsmoleküldurchmesser, also etwa $R \geqq 6r$.

Wie man bemerkt, grenzen beide Gültigkeitsbereiche nicht aneinander, sodaß man für Partikelradien zwischen $2r$ und $6r$ im Zweifel sein könnte. Doch läßt sich, wie Tabelle V zeigt, diese Lücke ohne nennenswerte Unsicherheit graphisch überbrücken. Die Tabelle enthält

Tabelle V.

Gaskinetisch und hydrodynamisch berechnete Wanderungsgeschwindigkeit in Wasser (20° C)[1].

Partikelradius R 10^{-8} cm	Massenverh. μ	Wanderungsgeschwindigkeit cm sec^{-1}/dyn			Beispielsfall
		ω_g/K	ω_h/K	graph. interpol.	
0	0,00002	**5,8 · 10¹²**	∞		freie Elektronen
0,5	0,35	**34 · 10⁸**	20 · 10⁸		versch. elektrolyt. Ionen
1	0,50	**14**	7,7		
2	0,60	**7,2**	3,2		
3	0,80	**3,8**	2,0		
4	0,90	**2,4**	1,5		
5 (=2r)	0,95	**1,7**	1,2	**1,7 · 10⁸**	
8	1	0,81	0,70	**0,87**	größere komplexe Moleküle
10	1	0,57	0,55	**0,64**	
15	1	0,29	0,36	**0,37**	
20	1	0,17	**0,27**		ultramikr. Partikel
50	1	0,032	**0,11**		
500	1	35 · 10³	**1060 · 10³**		
10000	1	0,09	**53**		mikroskop. Partikel

1) Im Gültigkeitsbereich der betreffenden Gleichungen befindliche Zahlen sind fett gedruckt.

nach Herrn Lenard (7, S. 712) die nach Gleichungen (26) und (27) gaskinetisch und hydrodynamisch berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten in Wasser. Trägt man die Werte von ω_g/K und ω_h/K graphisch als Funktionen von R auf, so erhält man zwei Kurven, die sich in der Gegend von $R = 4r$ zwar schneiden, jedoch unter so spitzem Winkel, daß ein Ausgleich des Schnittpunkts durch graphische Interpolation ohne nennenswerte Unsicherheit vorgenommen werden kann. Man erhält dann für diese Gegend, die unter „graph.-interpol." verzeichneten Werte von ω/K.

3. Elektrolytische Ionen.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der elektrolytischen Ionen sind seit den Messungen von Kohlrausch auch in absolutem Maße wohl bekannt, und man hat aus denselben auch wiederholt Durchmesser der Ionen berechnet, was bisher ausschließlich mit der hydrodynamischen Gleichung (27) geschehen ist. Tabelle VI gibt nach R. Lorenz (31) die auf diese Weise berechneten Radien einiger elementaren Ionen wieder.

Tabelle VI.

Ion	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
$R \cdot 10^{-8}$ cm	2,26	1,74	1,17	1,12	1,11

In dieser Zusammenstellung fällt zweierlei auf. Erstens nehmen bekanntlich die Atomvolumina der Alkalimetalle in der Reihenfolge *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* zu, und man möchte erwarten, daß die Radien der ansprechenden Ionen dieselbe Reihenfolge haben; aber gerade das umgekehrte ist der Fall. Das andere ist die auffallende Kleinheit der so berechneten Radien.

Die Anomalie der Reihenfolge hat man bekanntlich durch die Hydratation der Ionen zu erklären versucht; dazu steht aber in Widerspruch die auffallende Kleinheit der berechneten Radien, da die Anlagerung selbst nur einer einzigen Schicht von Wassermolekülen um das eigentliche Ion viel größere Durchmesser erwarten ließe (31). Dennoch erscheint die Hydratation der Ionen — namentlich durch eine Untersuchung Washburns über die Wassermitführung der Ionen (17) — experimentell gut gesichert. Dies zeigt an, daß die angegebenen kleinen Ionenradien einer Berichtigung bedürfen.

Herr Lenard hat unter Anwendung der Ergebnisse der vorher-

gehenden Abschnitte eine neue Berechnung der Ionenradien und zugleich eine Berechnung der Wassermolekülzahlen durchgeführt, was im folgenden zu erörtern sein wird.

Zuerst zeigte die geringe Größe der hydrodynamisch berechneten Ionenradien, daß dieselben weit außerhalb der Gültigkeitsgrenze der hydrodynamischen Gleichung fallen (vgl. Tabelle V), sodaß gar nicht diese, sondern die gaskinetische Gleichung zu benutzen ist, deren Gültigkeitsbereich in der Tat, wie die Endresultate zeigen, gerade für die kleinen elektrolytischen Ionen gut paßt. Zugleich gibt die gaskinetische Gleichung auch ein Mittel, über die Masse, und damit über den Wassergehalt der Ionen Aufschluß zu erhalten.

Hierzu müßten außer den bekannten Beweglichkeiten noch weitere geeignete Anhaltspunkte zu Hilfe genommen werden.

Als ein solches dienten die von Herrn Washburn (17) für einige Ionen ermittelten Relativzahlen der mit ihnen verbundenen Wassermoleküle. Außerdem wurde folgender Hilfssatz zugezogen (7, S. 720):

Enthält ein Ion eine nicht zu kleine Anzahl von Wassermolekülen, dann ist das vom Ion eingenommene Volum kleiner als das von den Wassermolekülen allein in Anspruch genommene Volumen, jedoch größer, als das den Molekülen selbst, ohne alle Zwischenräume eigene Volumen [1]).

Der Verlauf der Rechnung war dann der, daß man zunächst willkürliche, aber nach Herrn Washburns Messungen zusammengehörige Wassermolekülzahlen für die einzelnen Ionen annimmt und mit diesen die zugehörigen μ, und danach nach Gleichung (26) die Ionenradien berechnet. Man erhält so für jede zusammengehörige Wertegruppe der Wassermolekülzahlen eine bestimmte Kurve, und es sind nach dem erwähnten Hilfssatz alle Wertegruppen auszuschließen, die Radien außerhalb der dort gefundenen unteren oder oberen Grenze ergeben.

In Tabelle VII findet sich das Resultat der von Herrn Lenard durchgeführten Rechnung (7, S. 725). Wie man sieht, liegen sämtliche errechneten Radienwerte noch innerhalb des Gültigkeitsbereichs der gaskinetischen, aber außerhalb des der hydrodynamischen Gleichung, wodurch die Anwendung der ersteren Gleichung gerechtfertigt ist.

---

1) Es soll also $\frac{4\pi}{3} R^3$ kleiner sein als $n\lambda^3$, jedoch größer als $n \cdot \frac{4\pi}{3} r^3$, wonach R zwischen der oberen Grenze $\lambda \cdot \sqrt[3]{\frac{3n}{4\pi}}$ und der unteren Grenze $r \cdot \sqrt[3]{n}$ liegt.

Tabelle VII.

Ionen in wässerigen Elektrolyten.

Ion	Wassermolekülzahlen n	Radius R 10^{-8} cm	Andere Radienwerte zum Vergleich
H	1,4	0,9	H_2-Molekül 1,0
OH . . .	(2,5)	1,4	H_2O 1,7; H_4O_2 2,4
Li	19	5,0	Li-Atom 1,4
Na	12	4,2	Na-Atom 1,8
K	7	3,1	Ka-Atom 2,2
Rb	(6)	2,9	Rb-Atom 2,4
Cs	(6)	2,8	Cs-Atom 2,5
K	11	3,9	$CHCl_3$-Molekül 2,2
Cl	6	3,2	
Br	6	3,0	
J	6	2,9	

Auffallend ist, daß z. B. der Radius des H-Ions nur etwa halb so groß ist wie der eines Wassermoleküls, obwohl sogar mindestens ein ganzes H_2O-Molekül in ihm enthalten anzunehmen ist. Auch für das K-Ion findet sich ein wesentlich kleinerer Radius, als unvermindertem Eigenvolumen des Wassergehalts entspräche. Man muß daher annehmen, daß Ionenkern und Wassermoleküle nicht aneinander, sondern vielmehr — mindestens teilweise — ineinander gelagert sind.

Ganz neuerdings hat Herr Born den Versuch gemacht, die in Tabelle VI zum Ausdruck kommende Anomalie der Reihenfolge der Ionenradien in anderer Weise zu erklären. Herr Born (32) geht dabei von der Vorstellung aus, daß die Ionen in Wirklichkeit gar keine Wassermoleküle angelagert haben, sondern daß es sich nur um eine mehr oder minder starke Verdichtung der Wassermoleküle in der Umgebung des Ions durch dessen elektrisches Feld handelt. Unter Zugrundelegung einer Theorie Debyes, welche die Wassermoleküle als elektrische Dipole betrachtet, und Benutzung der hydrodynamischen Grundgleichungen kommt Herr Born zu dem Resultat, daß die Stokes-Kirchhoffsche Formel (27) auch für eine geladene Kugel der Form nach erhalten bleibt, nur ist an Stelle des wirklichen Ionenradius R ein scheinbarer Radius

$$R^* = R\left(1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0}{R}\right)^4\right) \tag{28}$$

zu setzen, wo der „charakteristische Radius“ R_0 nur noch von Konstanten des Mediums und der elektrischen Wertigkeit das Ions abhängt. Die Erklärung der anomalen Beweglichkeit der Alkaliionen beruht nun darauf, daß man die mit der Stokes-Kirchhoffschen Gleichung berechneten Radien der Tabelle V als scheinbare Radien R^* auffaßt und aus diesen die wahren Radien R nach Gleichung (28) errechnet. Es ergeben sich dann Werte, die tatsächlich die richtige Reihenfolge entsprechend dem Atomvolumen zeigen, nämlich $R = 0{,}45$, $0{,}51$, $0{,}69$, $0{,}77$, $0{,}83 \cdot 10^{-8}$ cm für die in Tabelle VI angeführten Ionen.

Hierzu ist zu bemerken, daß diese Radienwerte so weit außerhalb der Gültigkeitsgrenze der hydrodynamischen Gleichungen liegen, daß die Anwendung der auf hydrodynamischer Grundlage beruhenden Bornschen Gleichung (28) für die Berechnung der Ionenradien zum mindesten sehr fraglich erscheint. Die Annahme fehlender Hydratation scheint außerdem direkt in Widerspruch zu stehen mit Herrn Washburns Untersuchung (17) über die Wassermitführung der Ionen, eine Erscheinung, die als unmittelbares Zeichen der Hydratation aufgefaßt werden kann, sowie auch mit der Nichtabdampfbarkeit der Ionen, welche ohne die Hydratation unerklärlich bleibe (33). Zu ganz falschen Schlüssen führt die Formel Herrn Borns jedenfalls dann, wenn das wandernde Partikel ein freies Elektron ist, in welchem Falle überhaupt keine Wanderung auftreten dürfte [1]).

Eine Anomalie in Reihenfolge der Radienwerte von Tabelle VI besteht übrigens auch nur dann, wenn man die Hydratation der Ionen bestreitet, denn ein verschiedener Wassergehalt vermag die Reihenfolge der Radien wohl zu vertauschen.

Nach allem muß es daher als das Richtigste erscheinen, die bisher allein bevorzugte hydrodynamische Berechnungsweise für die Ionen in Flüssigkeiten zu verlassen und dafür die gaskinetische anzuwenden. Die dabei zu sammelnde Erfahrung kann dann zeigen, inwieweit diese für Gase wohl unzweifelhaft zutreffende Gleichung etwa für flüssige Medien noch einer Verbesserung bedarf. Es wird dann auch Mitwirkung der Dipoleigenschaft der Mediumsmoleküle im Falle geladener Partikel wie der Ionen einwandfrei beurteilt werden können, wobei im Falle der Ionen auch die nach aller gegebenen Kenntnis sicherstehende Wasseranlagerung nicht außer acht gelassen werden dürfte.

1) Denn für $R = 0$ wird nach Gleichung (28) $R^* = \infty$ und daher ω nach Gleichung (27) gleich Null.

(Eingegangen 23. Mai 1921.)

Bericht über die letzte Entwicklung der Röntgenspektroskopie.

(Experimentelle Methodik und Meßergebnisse.)

Von Prof. **M. Siegbahn.**

(Mit 15 Figuren.)

Einleitung.

In einem früheren Bericht über die Röntgenspektren der chemischen Elemente, erschienen in diesem Jahrbuch [1]), hat der Verfasser die bis Mitte 1916 gewonnenen Resultate besprochen. Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, diesen Bericht jetzt weiterzuführen und die Entwicklung bis Mitte dieses Jahres in ihren Hauptzügen zu verfolgen. Besonders werde ich mich aber bei den im Institut zu Lund ausgeführten Arbeiten aufhalten, um von diesen sehr zerstreuten Publikationen eine zusammenfassende Darstellung zu geben. Auch scheint es mir angemessen, der spez. röntgenspektroskopischen Technik näher zu treten, weil ich dadurch hoffe, diesen Bericht für die Herren Kollegen nützlich zu machen, die sich diesem neuen Zweige der Physik widmen wollen. Da dieser Bericht auch unabhängig von dem früheren verständlich sein soll, läßt sich nicht vermeiden, daß einige Wiederholungen hier vorkommen.

Dagegen habe ich mich entschlossen in diesem Berichte auf ein Referat über die jetzt weit fortgeschrittenen Untersuchungen zur Systematik der Röntgenspektren nicht einzugehen. Es scheint mir nämlich, daß wir in dieser Hinsicht so nahe einer endgültigen, ersten Zuordnung beinahe sämtlicher Linien an bestimmte Energiniveaus innerhalb der Atome stehen, daß eine Darlegung eben jetzt nicht angemessen erscheint. Die noch nötigen experimentellen Nachprüfungen sowie Ausfüllungen der noch vorhandenen Lücken können wir in der allernächsten Zeit hoffen ausgeführt zu sehen. — In Abwartung dieser Resultate habe ich auch im folgenden die Bezeichnung der verschiedenen Linien nach meinem alten Schema beibehalten die experimentell sehr natürlich ist. (Siehe die graphische Darstellung Fig. 15). Nachdem Klarheit über die Niveauzugehörigkeit der Linien gewonnen ist, dürfte die beste Bezeichnungsweise wohl die sein, wo jede Linie durch ihre Anfangs- und Endniveaus bezeichnet wird

---

1) **18**, 296, 1916.

und griechische Buchstaben nur für noch nicht identifizierte Linien beibehalten werden. Trotzdem durch die vorgeschlagene Bezeichnungsweise, wo z. B. statt wie jetzt $L\beta_4$ heißen sollte M_4L_3, im allgemeinen eine Ziffer mehr hinzukommt als in der alter Systeme, sagt doch dies soweit mehr über die betreffende Linie aus, daß es meiner Meinung nach vorzuziehen ist.

Literaturverzeichnis.

1916.

1. C. G. Barkla, On the X-rays and the theorie of Radiation. Proc. Roy. Soc. London (A) **92**, 501, 1916.
2. C. G. Barkla, Note on Experiments to detect Refraction of X-rays. Phil. Mag. (6) **31**, 257, 1916.
3. C. G. Barkla and J. G. Dunlop, Note on the Scattering of X-rays and atomic Structur. Phil. Mag. (6) **31**, 222, 1916.
4. M. de Broglie, Sur les radiations extrêmement pénétrants appartenant à la série K du Tungsten et sur les spectres des rayons X des métaux lourds. C. R. **162**, 596, 1916.
5. M. de Broglie, Sur la bande d'absorption K des éléments pour les rayons X suivie du brom au bismuth et l'émission d'un tube Coolidge vers les très courtes longueur d'onde. C. R. **163**, 87, 1916.

6a. M. de Broglie, Sur un système de bandes d'absorption correspondant aux rayons L des spectres de rayons X. C. R. **163**, 352, 1916.

6b. M. de Broglie, Journ. de Phys. 161, 1916.

7. P. Cermak, Über Röntgenspektra, die an gekrümmten Kristallflächen erzeugt werden. Phys. Zeitschr. **17**, 405 u. 556, 1916.
8. A. H. Compton, A recording X-ray Spectrometer and the high frequency spectrum of tungsten. Phys. Rev. **7**, 646, **8**, 703, 1916.
9. A. H. Compton, The X-ray spectrum of tungsten. Phys. Rev. **7**, 203, 1916.
10. E. Friman, On the High-frequency spectra (L-series) of the elements Lutetium—Zinc. Phil. Mag. (6) **32**, 497, 1916.
11. R. Glocker, Über die Abhängigkeit der Sekundärstrahlungs-Emissionskoeffizienten von der Wellenlänge der erregenden Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **17**, 488, 1916.
12. Gouy, Sur la catoptrique des rayons X et son application à un spectrographe à foyers réels. Ann. de Phys. (9) **5**, 241, 1916.
13. A. W. Hull and M. Rice, The law of Absorption of X-rays at high frequences. Phys. Rev. (2) **8**, 326, 1916.
14. A. W. Hull and M. Rice, The high-frequence spectrum of tungsten. Journ. of Franklin Inst. **182**, 403, 1916.
15. W. Kossel, Bemerkungen zum Seriencharakter der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 339 u. 396, 1916.
16. R. Ledoux-Lebard et A. Dauvillier, La série K du Tungstène et l'excitation des rayons X au point de vue de la théorie de Quanta. C. R. **163**, 754, 1916.

17. C. D. Miller, The Absorption Coefficients of soft X-rays. Phys. Rev. (2) **8**, 329, 1916.
18. W. Schottky, Bemerkungen zu den Gesetzen von Kossel und Glocker über Absorption und Emission von Röntgenstrahlung. Phys. Zeitschr. **17**, 581, 1916.
19. H. Seeman, Röntgenspektroskopische Methoden ohne Spalt. Ann. d. Phys. (4) **49**, 470, 1916.
20. H. Seeman, Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallflächen. I. Ann. d. Phys. (4) **51**, 391, 1916.
21. R. Swinne, Zum Ursprung der X-Strahlenspektren und Röntgenstrahlenserien. Phys. Zeitschr. **17**, 481, 1916.
22. D. L. Webster, The Emission Quanta of Characteristic X-rays. Proc. Nat. Acad. 2, 90, 1916.
23. D. L. Webster, Experiments on the Emission Quanta of Characteristic X-rays. Phys. Rev. (2) **7**, 403, 599, 1916.
24. D. L. Webster and H. Clark, A test for X-ray refraction made with monochromatic rays. Phys. Rev. (2) **8**, 528, 1916.
25. O. J. Zobel, A note on the spectrum of Röntgen Rays. Phys. Rev. **7**, 580, 1916.

1917.

1. C. G. Barkla and M. P. White, Notes on the Absorption and Scattering of X-rays and the caracteristic Radiations of J-series. Phil. Mag. (6) **34**, 270, 1917.
2. Blake and W. Duane, The High-frequency Absorption Bands af some of the Elements. Phys. Rev. **10**, 98, 697, 1917.
3. C. I. Brainin, An experimental investigation of the total emission of X-rays from certain metals. Phys. Rev. **10**, 461, 1917.
4. J. Brentano, Recherches spectrales sur les rayons X. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 469, 1917.
5. J. Brentano, Monochromateur pour rayons X. Ebenda **44**, 66, 1917.
6. A. H. Compton, The Reflexion Coefficient of monochromatic X-rays from Rock-Salt and Calcite. Phys. Rev. **10**, 95, 1917.
7. A. H. Compton, The Intensity of X-ray Reflexion and the distribution of the electrons in atoms. Phys. Rev. **9**, 29, 1917.
8. H. M. Dadourian, On the production of soft X-rays by slow moving Electrons. Phys. Rev. **9**, 563, 1917.
9. R. Glocker, Die Meßmethoden der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **18**, 302, 330, 1917.
10. J. Ishiwara, Relations between the spectra of X-rays. Nature **99**, 424, 1917.
11. G. W. C. Kaye, The Composition of the X-rays from various Metals. Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 427, 1917.
12. W. Kossel, Zum Ursprung der X-Strahlenspektren und Röntgenstrahlenserien. Phys. Zeitschr. **18**, 240, 1917.
13. M. Lang, Untersuchung über die Absorption harter Röntgenstrahlen in Gasen. Ann. d. Phys. (4) **53**, 279, 337, 1917.

14. R. Ledoux-Lebard et A. Dauvillier, Contribution à l'étude des séries L des Eléments de poids atomique élevé. C. R. **164**, 687, 1917.
15. J. E. Lilienfeld, Einige Messungen an Röntgenstrahlen. Fortschr. d. Röntgenstr. **25**, 77, 1917.
16. A. Müller, Notiz, betr. die Emission sekundärer Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 48, 1917.
17. A. Müller, Tube à rayons X pour recherches de laboratoire. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 89, 220, 1917.
18. H. Rausch von Traubenberg, Eine Röntgenröhre für physikalische Zwecke. Phys. Zeitschr. **18**, 241, 1917.
19. E. Rutherford, On the penetrating Power of the X-radiation from a Coolidge Tube. Phil. Mag. **34**, 153, 1917.
20. H. Seemann, Zur Optik der Reflexion der Röntgenstrahlen an Kristallflächen. II. Ann. d. Phys. (4) **53**, 461, 1917.
21. H. Seemann, Die Vermeidung der Verbreiterung der Röntgenspektrallinien infolge der Tiefe der wirksamen Schicht. Phys. Zeitschr. **18**, 242, 1917.
22. M. Siegbahn, Sur les spectres de haute fréquence. C. R. **165**, 59, 1917.
23. M. Siegbahn und W. Stenström, Über die Röntgenspektren der isotopischen Elemente. Phys. Zeitschr. **18**, 547, 1917.
24. H. S. Uhler, On the Moseley Law for X-ray Spectra. Phys. Rev. **9**, 562, 1917.
25. H. S. Uhler, Critical examination of the law of X-ray line Spektra. Phys. Rev. **9**, 325, 1917.
26. H. S. Uhler and C. D. Cooksey, The K-series of the X-ray Spectrum of Gallium. Phys. Rev. **10**, 645, 1917.
27. E. Wagner, Über Röntgenspektroskopie. Phys. Zeitschr. **18**, 405, 432, 461, 488, 1917.
28. D. L. Webster, X-ray emissivity as a function of Cathode potential. Phys. Rev. **9**, 220, 1917.
29. D. L. Webster and H. Clark, Intensities of X-rays of the L-series as a function of Voltage. Phys. Rev. **9**, 571, 1917.
30. L. Vegard, Über die Erklärung der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 328, 1917.
31. L. Vegard, Der Atombau auf Grundlage der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 344, 1917.
32. P. T. Weeks, A determination of the efficiency of production of X-rays. Phys. Rev. **10**, 564, 1917.

1918.

1. A. H. Compton, Note on the grating Space of Calcite and the X-ray Spectrum of Gallium. Phys. Rev. **11**, 430, 1918.
2. B. Davis, Characteristic X-ray Emission as a Function of the applied Voltage. Phys. Rev. **11**, 433, 1918.
3. E. Dershem, Wavelengths of the Tungsten X-ray Spectrum. Phys. Rev. **11**, 461, 1918.

4. W. Duane and Kang-Fu-Hu, On the critical Absorption and Characteristic Emission X-ray Frequencies. Phys. Rev. **11**, 488, 489, 516, 1918.
5. W. Duane and Kang-Fuh-Hu, On the relation between the K-Series and the atomic Numbers of the Chemical Elements. Phys. Rev. **11**, 488. 1918.
6. W. Duane and T. Shimizu, The relation between the general X-Radiation and the Atomic Number of the Target. Phys. Rev. **11**, 491, 1918.
7. R. Glocker, Absorptionsgesetze für Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **19**, 66, 1918.
8. J. E. Lilienfeld und H. Seemann, Photographische Aufnahme des *Pt*- und *Ir*-*K*-Spektrums. Phys. Zeitschr. **19**, 263, 1918.
9. O. W. Richardson, The photoelectric Action of X-rays. Proc. Roy. Soc. (A), **94**, 269, 1918.
10. W. Stenström, Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektra, *M*-Reihe. Ann. d. Phys. (4) **57**, 347, 1918.
11. C. T. Ulrey, An experimental Investigation of the Energy in the Continuous X-ray Spectrum of certain Elements. Phys Rev. **11**, 401, 1918.
12. L. Vegard, The X-ray Spectra and the Constitution of the atom. Phil. Mag. **35**, 293, 1918.

1919.

1. M. de Broglie, Sur le spectre de rayons X du Tungstene. C. R. **169**, 962, 1919.
2. M. de Broglie, Sur le spectre d'absorption L du Radium. C. R. **168**, 854, 1919.
3a. M. de Broglie, Sur les spectres des rayons X des Eléments. C. R. **169**, 134, 1919.
3b. M. de Broglie, Journ. de Phys. **81**, 1919.
4. R. Brunetti, La legge di eccitazione dei raggi X caratteristici primari. Nuovo Cim. **18**, 266, 1919.
5. A. H. Compton, The law of Absorption of High Frequency Radiation. Phys. Rev. **13**, 296, 1919.
6. H. M. Dadourian, Soft X-Rays. Phys. Rev. **14**, 234, 1919.
7. F. Dessauer und E. Back, Über Röntgenstrahlenerregung mit sehr hohen Spannungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 168, 1919.
8. B. Davis, Note on a Method of Measuring the Decreas of Velocitie in thin Films by means of Characteristic X-Rays. Phys. Rev. **14**, 539, 1919.
9. W. Duane and Kang-Fuh-Hu, On the critical absorption and characteristic Emission X-Ray Frequencies. Phys. Rev. **14**, 369, 1919.
10. W. Duane and Kang-Fuh-Hu, On the X-Ray Absorption Frequencies characteristic of the Chemical Elements. Phys. Rev. **14**, 516, 522, 1919.
11. W. Duane and T. Shimizu, On the X-Ray Absorption Frequencies of the Lead-Isotopes. Proc. Nat. Acad. **5**, 198, 1919.
12. W. Duane and T. Shimizu, On the Spectrum of X-Rays from an Aluminium Target. Phys. Rev. **14**, 389, 1919.

13. W. Duane and T. Shimizu, Are the Frequences in the K-series of X-Rays the highest Frequencies Characteristic of Chemical Elements. Phys. Rev. **13**, 289, 1919.
14. W. Duane and T. Shimizu, On the Relation between the K-Series and the L-Series of X-Rays. Phys. Rev. **14**, 67, 1919.
15. W. Duane and T. Shimizu, The Relation between the Intensity of general X-Radiation and the Atomic Number of the Anticatode. Phys. Rev. **14**, 525, 1919.
16. H. Fricke, Röntgenstraalingens Betydning for den Kvantitative kemiske Analyse. (Die Bedeutung der Röntgenstrahlen für die quantitative chemische Analyse.) Fys. Tidskr. **18**, 80, 1919—1920.
17. W. Friedrich und H. Seeman, Eine neue röntgenspektroskopische Methode. Phys. Zeitschr. **20**, 55, 1919.
18. R. Glocker, Eine neue Meßmethode zur Untersuchung der Zusammensetzung von Röntgenstrahlungen. Fortschr. d. Röntg. **26**, 363, 1919.
19. R. Ledoux-Lebard et A. Dauvillier, Sur la structure spectrale des rayons J. C. R. **168**, 608, 1919.
20. J. E. Lilienfeld, Die Hochvakuumröntgenröhren. Dieses Jahrbuch **16**, 105, 1919.
21. A. Müller, Recherches sur les spectres des rayons X. Arch. sc. Phys. et Nat. **1**, 127, 1919.
22. O. B. Overn, The L-Series in the Tungsten X-Ray Spectrum. Phys. Rev. **14**, 137, 1919.
23. T. Sanford, Formula for the Wave-lengths of M-Radiation. Phys. Rev. **14**, 275, 1919.
24. T. Sanford, Some nucler Charges calculated for L-Radiation. Phys. Rev. **14**, 177, 1919.
25. H. Seeman, Vollständige Spektraldiagramme von Kristallen. Phys. Zeitschr. **20**, 169, 1919.
26. H. Seeman, Über die Ökonomie der röntgenspektroskopischen Methoden. Phys. Zeitschr. **20**, 51, 1919.
27. M. Siegbahn, Über das Röntgenspektrum des Wolframs. Phys. Zeitschr. **20**, 533, 1919.
28. M. Siegbahn, Precision-measurements in the X-Ray Spectra. Phil. Mag. (6) **37**, 601; **38**, 639; **38**, 647, 1919.
29. M. Siegbahn, Röntgenspektroskopische Präzisionsmessungen. I. Mitteilung. Ann. d. Phys. **59**, 56, 1919.
30. M. Siegbahn und E. Jönsson, Über die Absorptionsgrenzfrequenzen der Röntgenstrahlen bei den schweren Elementen, besonders bei den seltenen Erden. Phys. Zeitschr. **20**, 251, 1919.
31. A. Smekal, Zur Theorie der Röntgenspektren. Wien. Anz. **126**, 1919.
32. A. Smekal, Bohrsche Frequenzbedingung und Röntgenspektra. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 149, 1919.
33. W. Stenström, Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektra. Diss. Lund 1919.
34. E. Wagner, Bericht über das kontinuierliche Röntgenspektrum. Dieses Jahrbuch **16**, 190, 1919.

35. D. L. Webster, The Origin of the general Radiation Spectrum of X-Ray. Phys. Rev. **13**, 303, 1919.
36. B. A. Wooten, Energy of the Characteristic X-Ray Emission from Molybdenum and Palladium as a Function of applied Voltage. Phys. Rev. **13**, 71, 1919.
37. L. Vegard, On the X-Ray Spectra and the Constitution of the Atom 2. Phil. Mag. **37**, 237, 1919.
38. L. Vegard, Die Erklärung der Röntgenspektren und die Konstitution der Atome 1, 2. Phys. Zeitschr. **20**, 97 u. 121, 1919.

1920.

1. H. Behnken, Ein Beitrag zur Kenntnis des kontinuierlichen Röntgenspektrums. Zeitschr. f. Phys. **3**, 48, 1920.
2. J. Bergengren, Über die Röntgenabsorption des Phosphors. Zeitschr. f. Phys. 2, 247, 1920.
3. J. Bergengren, Sur les spectres d'absorption du Phosphore pour les rayons X. C. R. **171**, 624, 1920.
4. L. Brillouin, Le spectre continu des rayons X. C. R. **170**, 274, 1920.
5. M. de Broglie, Sur la structure fine des spectres de rayons X. C. R. **171**, 1245, 1344, 1920.
6. M. de Broglie, Sur le calcul de fréquences limites d'absorption K et L des élements lourds. C. R. **170**, 585, 1920.
7. M. de Broglie, Sur les bandes K d'absorption des terres rares pour les rayons X. C. R. **170**, 725, 1920.
8. M. de Broglie, Sur les propriétés des écrans renforcateurs vis-à-vis des spectres de rayons X et sur un dédoublement de la ligne bêta du spectre K du tungstène. C. R. **170**, 1053, 1920.
9. F. Bulavaud, La loi de masse de l'absorption des rayons Roentgen. Ann. de Phys. (9) **13**, 161, 1920.
10. C. D. Cooksey, A new Design of Precision X-Ray Spectrometer. Phys. Rev. **16**, 305, 1920.
11. A. Dauvillier, Recherches spectrométriques sur les rayons X. Ann. d. Phys. (9) **13**, 49, 1920.
12. W. Duane and R. A. Patterson, Characteristic Absorption of X-rays: L-Series. Nat. Acad. of Sc. (6), 509, 1920.
13. W. Duane and R. A. Patterson, On the relative Positions and Intensities of Lines in X-ray spectra. Nat. Acad. of Sc. (6), 518, 1920.
14. W. Duane and R. A. Patterson, On the X-ray spectra of Tungsten. Phys. Rev. **16**, 526, 1920.
15. W. Duane and W. Stenström, On the K-Series of X-rays; Duane, Fricke, Stenström. The Absorption of X-rays by chemical Elements. Proc. Nat. Acad. (6), 607, 1920.
16. P. P. Ewald, Zum Reflexionsgesetz der Röntgenstrahlen. Zeitschr. f. Phys. **2**, 332, 1920.
17. Franke, Über die Möglichkeit einer exakten Messung des Verstärkungsfaktors s an Röntgenfolien. Fortschr. d. Röntg. **27**, 524, 1920.

18. Fricke, The *K*-Characteristic absorption frequencies for the Chem. Elements *Mg, Fe, Cr.* Phys. Rev. **15**, 202, 1920.
19. G. Herz, Über die Absorptionsgrenzen in der *L*-Serie. Zeitschr. f. Phys. **3**, 19, 1920.
20. E. Hjalmar, Präzisionsbestimmungen in der *K*-Reihe der Röntgenspektren, Elemente *Cu* bis *Na*. Zeitschr. f. Phys. **1**, 489, 1920.
21. F. C. Hoyt, The Intensities of *X*-Rays of the *L*-Series III. Critical Potential of the Platinum and Tungsten Lines. Proc. Nat. Acad. **6**, 639, 1920.
22. Karcher, Wave-Lenght Measurements in the *M*-series of Some High-Frequency Spectra.Phys. Rev. **5**, 285, 1920.
23. P. Knipping, Zur Frage der Brechung der Röntgenstrahlen. Zeitschr. f. Phys. **1**, 40, 1920.
24. W. Kossel, Über die Ausbildung der Röntgenserien mit wachsender Ordnungszahl. Zeitschr. f. Phys. **2**, 470, 1920.
25. W. Kossel, Zum Bau der Röntgenspektren. Zeitschr. f. Phys. **1**, 119, 1920.
26. H. Kröncke, Ein rechnerisches Verfahren zur Ermittelung des Spektrums der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **21**, 220, 1920.
27. J. E. Lilienfeld und F. Rother, Untersuchungen über die sichtbare blaugraue Brennfleckstrahlung an der Lilienfeldröhre. Phys. Zeitschr. **21**, 360, 1920.
28. M. Siegbahn und K. A. Wingårdh, Eine Methode für Intensitätsmessungen bei Röntgenstrahlen nebst einigen vorläufigen Absorptionsbestimmungen. Phys. Zeitschr. **21**, 83, 1920.
29. A. Smekal, Die Feinstruktur der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, 58, 1920.
30. A. Sommerfeld, Bemerkungen zur Feinstruktur der Röntgenspektren. Zeitschr. f. Phys. **1**, 135, 1920.
31. N. Stensson, Über die Dubletten der *K*-Reihe der Röntgenspektren. Zeitschr. f. Phys. **3**, 60, 1920.
32. L. Vegard, Die Verbreiterung von Spektrallinien im Röntgengebiet. Phys. Zeitschr. **21**, 6, 1920.
33. F. Voltz und F. Zacher, Die Entwicklungsgeschichte der modernen Röntgenröhren. Fortschr. d. Röntg. **27**, 83, 1920.
34. E. Wagner, Über die Grundlage der Röntgenspektroskopie. Die Naturwissenschaften **8**, 973, 1920.
35. E. Wagner, Atombau und Röntgenspektren. Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 260, 1920.
36. D. L. Webster, The Intensities of *X*-Rays of the *L*-Series 2. The critical Potentials of the Platinum Lines. Proc. Nat. Acad. **6**, 26, 1920.

1921.

1. H. Behnken, Das kontinuierliche Röntgenspektrum. Zeitschr. f. Phys. **4**, 241, 1921.
2. W. L. Bragg, R. W. James and C. H. Bosanquet, The Intensity of Reflexion of *X*-Rays by Rock-Salt. Phil. Mag. **41**, 309; **42**, 1, 1921.
3. D. Coster, Präzisionsmessungen in der *L*-Serie der schwereren Elemente. Zeitschr. f. Phys. **4**, 178, 1921.

4. D. Coster, Über das Kombinationsprinzip in den Röntgenspektren. Zeitschr. f. Phys. **5**, 139, 1921.
5. D. Coster, Le principe de combinaison et la loi de Stokes dans les séries de rayons *X*. C. R. **112**, 1176, 1921.
6. D. Coster, Sur la structure fine des séries de rayons *X*. C. R. **173**, 77, 1921.
7. A. Dauvillier, Sur le fonctionnement du Tube Lilienfeld. C. R. **172**, 1033, 1921.
8. A. Dauvillier, Sur le principe de combinaison et les raies d'absorption dans les spectres de rayons *X*. C. R. **173**, 35, 1921.
9. A. Dauvillier, Sur la structure de la série *L*. C. R. **172**, 915, 1921.
10. A. Dauvillier, Sur les séries *L* de l'uranium et le principe de combinaison dans les spectres de rayons *X*. C. R. **172**, 1350, 1921.
11. B. Davis and W. M. Stempel, An experimental Study of the Reflexion of *X*-Rays from Calcite. Phys. Rev. **17**, 608, 1921.
12. E. Dershem and C. T. Dozier, The Concentration of monochromatic *X*-Rays by Crystal Reflexion. Phys. Rev. **17**, 519, 1921.
13. W. Duane and R. A. Patterson, On the relative Position of Lines in *X*-Ray Spectra. Phys. Rev. **17**, 259, 1921.
14. Halberstädter und Tugendreich, Über die von der Rückseite der Antikathode ausgehende Röntgenstrahlung. Fortschr. d. Röntg. **28**, 64, 1921.
15. C. W. Hewlett, The Absorption and Scattering Coefficient for homogenous *X*-Rays in Several Elements of low atomic Weight. Phys. Rev. **17**, 267, 1921.
16. C. W. Hewlett, The Mass Absorption and Mass Scattering Coefficient for homogenous *X*-Rays of Wave-Length between 0,13 and 1,05 Ångström; Units in Water, Lithium, Carbon, Nitrogen, Aluminium, Oxygen and Iron. Phys. Rev. **17**, 284, 1921.
17. E. Hjalmar, Precision-Measurements in the *X*-ray Spectra, Part 4 *K*-Series, the Element *Cu—Na*. Phil. Mag. **41**, 675, 1921.
18. R. Glocker und W. Traub, Das photographische Schwärzungsgesetz der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. 22, 345, 1921.
19. A. Korn, Eine mechanische Theorie der Serienspektra 3, Schwingungsdauer der Röntgenstrahlen und Atomgewicht. Phys. Zeitschr. **22**, 148, 1921.
20. A. E. Lindh, Sur les Spectres d'Absorption du Chlore pour les Rayons *X*. C. R. **172**, 1175, 1921.
21. F. K. Richtmayer, Mass absorption Coefficient as a Function of Wave-Length above and below the *X*-Ray Limit of the Absorber. Phys. Rev. **17**, 264, 1921.
22. M. Siegbahn, A. E. Lindh und N. Stensson, Über ein Verfahren der Spektralanalyse mittels Röntgenstrahlen. Zeitschr. f. Phys. **4**, 61, 1921.
23. Lewis Simons, The Beta Ray Emission from thin Films of the Elements exposed to Röntgen-Rays. Phil. Mag. **41**, 120, 1921.

24. A. Smekal, Zur Feinstruktur der Röntgenspektren. Zeitschr. f. Phys. 4, 26; 5, 91, 121, 1921.
25. A. Sommerfeld, Bemerkungen zur Feinstruktur der Röntgenspektren 2. Zeitschr. f. Phys. 5, 1, 1921.
26. W. M. Stempel, Reflexion of X-Rays from Crystals. Phys. Rev. 17, 521, 1921.
27. L. Vegard, Über die Erklärung der Röntgenspektren und die Konstitution der Atome. Phys. Zeitschr. 22, 271, 1921.
28. W. Vogel, Anordnung, den Seemannschen Schneidenspektrographen zu Präzisionswellenlängenmessungen zu benutzen. Zeitschr. f. Phys. 4, 257, 1921.
29. A. Weber, Neuerungen am Seemanschen Schneidenspektrographen zwecks Präzisionsmessungen. Zeitschr. f. Phys. 4, 360, 1921.

§ 1. Die Reflexionsbedingung der Röntgenstrahlen und die Berechnung der Wellenlängen.

Als Grundlage für die Bestimmung der Röntgenwellenlängen bedient man sich des Zusammenhanges zwischen dem Reflexionswinkel für einen von einer natürlichen Kristallebene gespiegelten monochromatischen Strahl und der Wellenlänge dieses Strahles. Da der diesbezüglichen Gleichung ihre folgende einfache Form von Bragg gegeben wurde, werde ich dieselbe die „Braggsche Reflexionsbedingung“ nennen:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\varphi.$$

Hier bedeutet n Ordnung des Spektrums, λ die Wellenlänge, d den Abstand der einander parallelen Ebenen, in welchen die Reflexion zustande kommt, und schließlich φ den Winkel zwischen Strahl und spiegelnder Ebene. Gewöhnlich werden die Spektren erster Ordnung für die Wellenlängenmessungen benutzt, weil sie im allgemeinen am lichtstärksten sind. Dann ist somit in der Gleichung $n = 1$ zu setzen, und wenn der einer gesuchten Wellenlänge entsprechende Reflexionswinkel φ bestimmt worden ist, ergibt die Formel ohne jede Willkür die Wellenlänge λ. Dabei ist vorausgesetzt, daß wir auf anderem Wege den Wert von d bestimmen können. Dies wurde bekanntlich zuerst von Bragg gemacht, und zwar für Steinsalz. In den ersten Jahren der Röntgenspektroskopie wurde durchwegs mit dem folgenden von Moseley stammenden Wert für die „Gitterkonstante“ von Steinsalz gerechnet:

$$d = 2{,}814 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Erstens ist aber Steinsalz kein besonders geeigneter Kristall für genauere Wellenlängenmessungen, weil er nicht die gewünschte

Schärfe der Spektrallinien gibt; zweitens ist dieser Wert von der Temperatur stark abhängig, und drittens läßt sich der Wert eben bei Steinsalz nicht mit größerer Genauigkeit ermitteln. Aus diesen drei Gründen hat man bei den neueren Messungen auf diesen Wert als Grundlage verzichtet. Im allgemeinen werden jetzt Kalkspat, Gips und Zucker als Gitterkristalle verwendet, wobei die zwei letzteren nur bei größeren Wellenlängen benutzt werden, wo der erstgenannte wegen seines kleinen Ebenenabstandes nicht verwendbar ist. Verfasser hat dabei, um die Kontinuität mit den früheren Messungen möglichst aufrecht zu halten, die Gitterkonstante von diesen drei Kristallen durch spektroskopische Vergleichsmessung auf den oben angegebenen Steinsalzwert bezogen. Der obige Wert wurde als für 18^0 gültig angenommen, und zwar um den Wert mit einer der Wellenlängenmessungen entsprechenden Genauigkeit zu haben zu 2,81400 gesetzt (oder $\log 2d = 0{,}7503541$). Für Kalkspat geschah die Vergleichsmessung mit Hilfe von drei monochromatischen Strahlen, nämlich Spektrallinien von Kupfer, Eisen und Zinn. Die Wellenlängen sind unten angeführt. Die Messung bestand einfach in der genauen Ermittlung der Reflexionswinkel dieser drei Strahlen, einerseits mit Steinsalz als Reflektor, andererseits mit Kalkspat. Für die Winkelbestimmungen wurde der unten angegebene Präzisionsspektrograph mit der Umlegemethode verwandt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Messungen an verschiedenen Platten.

	λ	$\log 2d$	$2d$
Cu	1537	0,7823339	3029,03
Fe	1932	86	07
Sn	3593	27	02

Aus der Tabelle bekommt man als wahrscheinlichste Werte:

$$\log 2d = 0{,}7823347,$$
$$d = 3029{,}04 \cdot 10^{-11}.$$

Diese Werte sind dann durchweg bei der Berechnung der aus Lund publizierten Werte zugrundegelegt.

Uhler und Cooksey, die eine sehr genaue Ausmessung des K-Spektrums des Galliums durchgeführt haben unter Benutzung von Steinsalz und Kalkspat, geben für Kalkspat den Wert $d = 3030{,}7$, wenn Steinsalz als $d = 2814{,}00$ angenommen wird (Temperatur wird nicht angegeben).

Wenn man auch in dieser Weise Anschluß an frühere Messungsergebnisse bekommt, ist doch nicht zu leugnen, daß dieses Vorgehen wenig befriedigend ist. Sämmtliche Wellenlängen sind dadurch auf einen Grundwert bezogen, der gewiß nicht gut bestimmt ist oder bestimmt werden kann. Wenn auch die Bestimmung eines Fundamentalwertes für die Gitterkonstante eines Kristalls zurzeit nicht mit derselben Genauigkeit gemacht werden kann, mit der man bei den neueren Apparaturen für Wellenlängenmessungen die Reflexionswinkel ermitteln kann, wäre es doch erwünscht, daß der für Berechnung der Wellenlänge benutzte Wert von d in Übereinstimmung mit den besten uns jetzt zur Verfügung stehenden Zahlengrößen stehe. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend haben verschiedene Autoren versucht, die Gitterkonstante des am meisten verwandten Kristalls, des Kalkspats, so genau wie möglich direkt zu berechnen. So kommt A. H. Compton zu dem Wert:

$$d = 3028{,}1 \cdot 10^{-11}.$$

Zusammenfassend können wir aus Untersuchungen von Ledoux-Lebard und Dauvillier und W. Duane mit dem nach Birge verbesserten Millikanschen e-Wert für d bei Kalkspat setzen:

$$d = 3028{,}3 \pm 2{,}2 \cdot 10^{-11} \text{ cm},$$

wo für die Berechnung folgende Werte zugrundegelegt worden sind:

$$d = \left(\frac{M e E}{2\varrho \cdot V \cdot S \cdot c}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

M Molekulargewicht von $CaCO_3$ 100,075,
ϱ Dichte des Kalkspats $2{,}7125 \pm 0{,}0015$,
E Äquivalentgewicht des Silbers 0,00111827,
V Elementarvolumen des Gitters $1{,}0963 \pm 0{,}0007$,
e Elementarladung $4{,}774 \pm 0{,}005 \cdot 10^{-10}$,
S Atomgewicht des Silbers 107,88,
c Lichtgeschwindigkeit $2{,}9986 \cdot 10^{+10}$.

Wie aus dem angegebenen Wert zu sehen ist, liegt die von uns bestimmte und benutzte Gitterkonstante innerhalb der Fehlergrenzen der berechneten. Zurzeit ist der letztere wohl als der beste anzuerkennen, und man könnte daher geneigt sein, sämtliche Messungen unter Verwendung dieses Wertes umzurechnen. Doch ist dabei zu bemerken, daß die Genauigkeit gar nicht mit denen zu vergleichen ist, mit dem die Reflexionswinkel bestimmt werden können, und daß daher noch einige ganz willkürliche Ziffern hinzugefügt werden müssen (wie

dies der Verf. bei Auswertung der obigen Kalkspatkonstante getan hat in dem für Steinsalz angenommenen Werte $d = 2{,}81400$). Eine definitive Regelung dieser Frage zwischen den Fachgenossen scheint mir daher — in Anbetracht ihrer fundamentalen Bedeutung — unbedingt nötig. Bis dies geschehen ist, ziehe ich es vor, mit der Umrechnung zu warten und wenn es in diesem Bericht zum Vergleich verschiedener Messungsergebnisse nötig ist, bei der Umrechnung auf dieselbe Gitterkonstante aus Bequemlichkeitsgründen meinen obigen Wert zu benutzen. Die Rechenarbeit wird dadurch kleiner als wenn irgendein anderer Wert zugrundegelegt würde.

Zur Frage des zu wählenden Fundamentalwertes möchte ich auch noch bemerken, daß man im Interesse der bestmöglichen Bestimmung eines solchen Wertes einen anderen Kristall als den für die praktische Röntgenspektroskopie am meisten benutzten in Betracht ziehen könnte, dessen Struktur ganz sichergestellt ist und bei dem die nötigen Bestimmungen sich mit genügender Genauigkeit und Sicherheit ausführen lassen. Eine andere Lösung dieser Frage der einheitlichen Wellenlängenskala liegt auch darin, eine Fundamentalwellenlänge durch Übereinkunft festzulegen. Die, wie unten gezeigt werden wird, nur approximative Gültigkeit der Braggschen Beziehung muß hier auch in Betracht gezogen werden.

§ 2. Übersicht der Röntgenspektren und ihrer Erregungsbedingungen.

Die von einer gewöhnlichen Röntgenröhre emittierte Strahlung besteht aus zwei übereinandergelagerten Arten von Spektren. Zum größten Teil gehört die Strahlenenergie einem kontinuierlichen („weißen“) Spektrum an, das bei einer von der Betriebsspannung genau bestimmten kürzesten Wellenlänge beginnt und sich dann über die größeren Wellenlängen ausdehnt, mit einer Energieverteilung, welche an die der gewöhnlichen „schwarzen Strahlung“ erinnert. Nur innerhalb der für das kontinuierliche Spektrum bestimmten kurzwelligen Grenze befindet sich das Linienspektrum des Antikathodenstoffes. Das Linienspektrum seinerseits zerfällt in wenigstens drei Wellenlängengruppen mit verhältnismäßig großen linienfreien Zwischenräumen. Beginnend bei der kurzwelligsten Gruppe werden sie bekanntlich nach Barkla K-, L- und M-Reihen genannt. Wie viele von diesen Gruppen tatsächlich erscheinen, hängt von der angelegten Betriebsspannung — wie oben gesagt — ab. Bei niedriger Spannung wird z. B. nur die M-Reihe erregt; indem sich dann die kurzwellige Grenze mit zunehmender Spannung

gegen kürzere Wellen verschiebt, erscheint zuerst die L-Reihe und bei noch weiter gesteigerter Spannung auch die K-Reihe.

Zahlenmäßig ist der Zusammenhang zwischen Erregungsspannung und kurzwelliger Grenze des kontinuierlichen Spektrums gegeben durch die für die Strahlungsphänomene grundlegende Einsteinsche Beziehung:

$$eV = h\nu,$$

oder nach Einführung des numerischen Wertes für die Plancksche Konstante h und für die Elementarladung e

$$\frac{1}{\nu} = \lambda = \frac{12{,}3}{V},$$

wo λ die kurzwellige Grenze in Ångström-Einheiten angibt, wenn die Spannung V in Kilovolt gemessen ist. Daß diese aus der optischen Strahlung wohlbekannte Gleichung sich auch innerhalb der Röntgenfrequenz gut bewährt, ist in den letzten Jahren durch eine Anzahl genauer Untersuchungen sichergestellt worden. Ein ausführlicher Bericht über diese Arbeiten ist von E. Wagner gegeben, dem wir auch die wichtigste Untersuchung über diese Frage verdanken.

Uns interessiert hier zunächst die Aussage der Formel für die Linienspektren. In der K-Reihe liegen die Verhältnisse am einfachsten und wurden daher auch dort frühzeitig klargelegt:

Die Linien der K-Reihe erscheinen erst dann, wenn eine so hohe Spannung erreicht ist, daß die kürzeste Wellenlänge dieser Gruppe der Einsteinschen Beziehung genügt; dann aber werden auf einmal sämtliche Linien erregt.

Analoge Sätze gelten auch für die anderen Reihen, doch zerfällt dort jede Reihe in mehrere Gruppen von zusammengehörigen Linien; jeder dieser Gruppen kommt ein besonderer „Schwellenwert" zu. Wir werden weiter unten die Ergebnisse für diese Reihe besprechen.

Das zweite für die Röntgenspektren fundamentale Gesetz, welches zwar nicht exakt gültig ist, aber doch eine sehr gute Näherung darstellt, stammt von dem berühmten Pionier auf diesem Gebiete, H. G. J. Moseley, und besagt:

Analoge Linien in den verschiedenen Reihen rücken bei Fortschreiten nach schwereren Elementen regelmäßig nach kürzeren Wellen, sodaß die Wurzel aus ihren Frequenzen in einer angenähert linearen Beziehung zu der „Ordnungszahl" der Elemente steht. Die Elemente sind dann (mit ein paar Ausnahmen) nach ihrem Gewichte zu ordnen. Ich nenne diese für die praktische Spektroskopie sehr nützliche Beziehung das Moseleysche

Gesetz. Mit den angeführten zwei Sätzen hat man es in der Hand, im voraus die geeigneten Erregungsbedingungen für jede Linie, sogar für eine noch nicht ausgemessene, zu berechnen. Wichtig ist auch, daß man mit Hilfe des Moseleyschen Gesetzes zusammengehörige Linien aussuchen kann und auch eine Methode hat um zu sagen, ob eine bei einem Elemente gefundene Linie wirklich zu diesem Elemente gehört oder einer Verunreinigung zukommt. Beim Untersuchen der nächstliegenden Elemente wird man wie im vorigen Falle die entsprechende analoge Linie wiederfinden können, da erstens die Intensität für die analoge Linie sich nur allmählich ändert und zweitens sich bis jetzt in keinem einzigen Falle mit Sicherheit oder Wahrscheinlichkeit hat nachweisen lassen, daß Linien vorhanden sind, die nicht dem Moseleyschen Gesetz gehorchen.

Wenn es auch keinem Zweifel unterliegt, daß es noch weichere Reihen gibt als die vom Verf. nachgewiesene *M*-Reihe, die jetzt auch gut vorausberechnet werden kann, ist die Existenz von härteren Reihen vom theoretischen Standpunkt wenig wahrscheinlich, wenigstens von Reihen derselben Art wie die bekannten. Es ist hier der sehr bemerkenswerte Befund von Barkla zu erwähnen, nach welchem bei einigen leichten Elementen eine härtere Reihe nachgewiesen sein sollte als die *K*-Reihe dieser Elemente. Diesem Ergebnisse von Barkla, der nach älteren weniger empfindlichen Methoden gearbeitet hat, stehen entgegengesetzte Resultate von anderen Forschern gegenüber, die vergeblich versucht haben, nach den neueren spektrographischen Methoden diese Reihen wiederzufinden. Auch im Institut zu Lund sind systematische Untersuchungen gemacht, um diese Barklasche Reihe zu finden, aber bis jetzt war es nicht möglich, weder in Emission noch in Absorption ein Anzeichen davon zu finden. Wie Herr Barkla bei einer mündlichen Besprechung dieser Frage dem Verfasser mitgeteilt hat, scheinen auch für diese Reihe — ihre reale Existenz vorausgesetzt — ganz eigenartige Erregungsbedingungen zu gelten. Dieselbe durch die Bezeichnung *J*-Serie in die Reihe der anderen Serien einzuordnen, scheint so unter allen Umständen unzweckmäßig.

Die nach der Einsteinschen Beziehung bestimmten Schwellenwerte für die zur Erregung der verschiedenen Seriengruppen nötigen Betriebsspannungen oder richtiger Schwellenwerte der Energie der die Strahlung auslösenden Elektronen können auch unter geeigneten Bedingungen spektrographisch ermittelt werden. Technisch lassen sich die Energie-

diskontinuitäten in dieser Weise auch weit schärfer bestimmen als durch die Messung des Spannungsschwellenwertes. Das Verfahren ist einfach das folgende: Beim Entwerfen eines gewöhnlichen kontinuierlichen Spektrums wird im Strahlenwege ein dünner Schirm eines beliebigen Stoffes eingeführt. Wegen der großen Unterschiede in der Absorption von Wellenlängen größer und kleiner als die dem Schwellenwert entsprechende Frequenz erscheint auf der Spektralplatte eine scharfe Diskontinuität in der Schwärzung bei dieser Wellenlänge. Man erhält so das Absorptionsspektrum des eingeführten Stoffes. Entsprechend der oben angegebenen Eigenschaft der *K*-Reihe — nur einen einzigen Schwellenwert zu haben — bekommt man in das Absorptionsspektrum an dieser Stelle der Wellenlänge nur einen einzigen scharfen Sprung in der Schwärzung. In den anderen Reihen dagegen sind mehrere Absorptionssprünge vorhanden. Nähere Einzelheiten sowie die physikalische Deutung und der Zusammenhang dieser Phänomene werden wir weiter unten geben.

Außer diesen zwei Arten von Röntgenspektren: Emissions- und Absorptionspektren, kennen wir auch in bezug der Erregung eine dritte Art, die eine Mittelstellung zwischen diesen einnimmt. Die in dem Schirm bei Aufnahme eines Absorptionsspektrums absorbierte Energie wird nämlich zum großen Teil in charakteristische Strahlung des absorbierenden Elementes umgesetzt. Läßt man also diese zerstreute Strahlung auf den Spalt eines Spektrographs fallen, so erhält man das gewöhnliche Emissionsspektrum des Stoffes. Diese Erregungsart bietet gewisse Vorteile, wenn es auch schwierig ist, in dieser Weise genügende Intensität der Strahlung zu bekommen. Sehr wertvolle Untersuchungen nach dieser Methode hat M. de Broglie ausgeführt.

§ 3. Die röntgenspektrographische Methodik.

Wenn man bedenkt, daß die bis jetzt durch direkte Methoden studierten Röntgenspektren ein Wellenlängengebiet von etwa 0,1 bis 12,3 Å.-E. umfassen, mit sehr großen Unterschieden in ihrem Durchdringungsvermögen, so versteht sich von selbst, daß eine Apparatur, die für sämtliche Wellenlängen verwendbar wäre, ganz ausgeschlossen ist. Den größten Teil der Röntgenspektren umfassen Strahlen, die schon in einer kleinen Luftschicht stark absorbiert werden, und die Absorption wird auch dadurch, daß der Strahl die Wand des Röntgenrohres passieren muß, noch beträchtlicher. Schon bei Wellenlängen von etwa 1—2 Å.-E. macht sich diese Absorption stark bemerkbar und daher liegt bei dieser Wellenlänge die Grenze, wo man ohne besondere Anordnungen mit gewöhnlichen Rohren und in atmosphärischer Luft

Messungen ausführen kann. Für größere Wellenlängen muß man mit einer für Vakuum eingerichteten Apparatur arbeiten, d. h., daß von der *K*-Reihe die Elemente bis etwa Eisen (26), in der *L*-Reihe bis etwa Holmium (66) und die ganze *M*-Reihe eine Vakuumapparatur für ihr Studium erfordern. Hieraus erhellt die große Wichtigkeit der Vakuumspektrographen für die Röntgenspektroskopie.

Aber auch das noch übrigbleibende Strahlungsgebiet von 1—0,1 Å.-E. enthält Strahlen mit so großen Unterschieden in ihrem Durchdringungsvermögen, daß es schwierig ist, eine Apparatur zu konstruieren, die sämtliche dieser Wellenlängen mit annähernd derselben Genauigkeit zu messen gestattet. Der Verfasser hat, um dies zu erreichen, zwei verschiedene Typen von Spektrographen ausführen lassen, von welchen der eine für extrem harte Strahlen berechnet ist, während der andere die verhältnismäßig weicheren Strahlen zu messen gestattet.

Von wesentlicher Bedeutung für den Bau der spektrographischen Apparatur ist die Methode, die man zur Nachweisung der Strahlung benutzen will. Praktische Bedeutung haben bis jetzt nur die zwei Arten mit Verwendung von Ionisationskammer und von photographischer Platte erhalten. Jede dieser Methoden besitzt ihre besonderen Vor- und Nachteile und damit ihre speziellen Verwendungsgebiete. Wir werden im folgenden diese zwei Arten in einigen typischen Ausführungsformen näher beschreiben. Da aber die zur Erzeugung der Röntgenstrahlen benutzten Röhren in vielen Fällen ein integrierender Teil des Spektrographs ist, scheint es zweckmäßig, zuerst eine kurze Übersicht und Beschreibung dieser zu geben.

A. Spektralröhren für Röntgenzwecke.

Seit mein früherer Bericht geschrieben wurde, ist in dieser Hinsicht eine große Umwälzung eingetreten, da die Glühkathodenröhren seitdem in der röntgenspektrographischen Methodik eine ausgedehnte Verwendung gefunden haben. Zwar waren zu jener Zeit die Hochvakuumröhren schon in technischer Benutzung, aber da man dort immer nur mit ganz besonders geeignetem Antikathodenmaterial arbeitet, welches ohne größere Schwierigkeiten sich entgasen läßt, war es doch nicht ganz selbstverständlich, daß man auch bei der für Spektralzwecke nötigen Anbringung von beliebigen Antikathodenstoffen zum Ziel kommen könnte. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß dies mit geeigneten Röhrentypen und unter Benutzung schnellwirkender, stets angeschlossener Pumpen (am besten bewährt sich nach der Erfahrung des Verfassers die Molekularpumpe nach Gaede) sehr gut gelingt.

Zwei solche Röhrentypen, die sich bei ausgedehntem Gebrauch im Institut zu Lund bewährt haben, sind in Fig. 1 und 2 gezeichnet. Sie sind beide ganz aus Metall gebaut, nur wird entweder die Antikathode (im ersten Fall) oder die Kathode (im zweiten Fall) in einen isolierenden Glasschliff hineingesetzt. Gehäuse sowie Kathode und Antikathode werden mit Wasser gekühlt. Die Herstellung der kleinen Glühspiralen

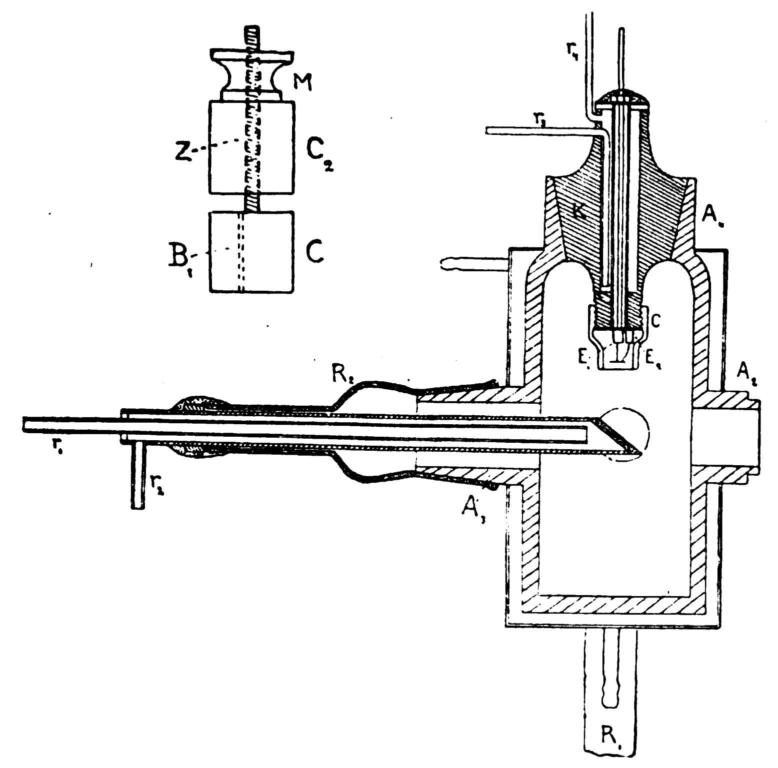


Fig. 1. Metallröntgenrohr mit Glühkathode für spektroskopische Zwecke.

geschieht mit einem besonderen Werkzeug, das auch in der Figur zu sehen ist. Die zwei Zylinder können, wie dort ersichtlich, gegeneinander so verstellt werden, daß der Abstand ein klein wenig größer ist als die Dicke des verwendeten Wolframdrahtes (0,2—0,3 mm), der nach spiralförmiger Aufwicklung, Umbiegung und Festmachung der Drahtenden durch Erwärmen zu schwacher Weißglut die gewünschte Form erhält. Die Spirale wird an ihrem Platz mittels zweier kleiner Eisenschrauben befestigt. Die eine von diesen sitzt an einer langen, durch

die Kathodenhalter isoliert geführten Stahlstange, die die Zuleitung des Wärmestroms zur Glühspirale besorgt, während der andere Pol mit dem Gehäuse metallisch verbunden ist. Um den Brennfleck je nach Wunsch groß oder klein zu machen, ist die Glühspirale von einem Eisenzylinder umgeben, der durch Auf- oder Abschrauben schwächer oder stärker fokussierend für die ausgeschleuderten Elektronen wirkt. Das Rohr wird entweder mit seinem offenen Ansatzrohr direkt an den Spalthalter

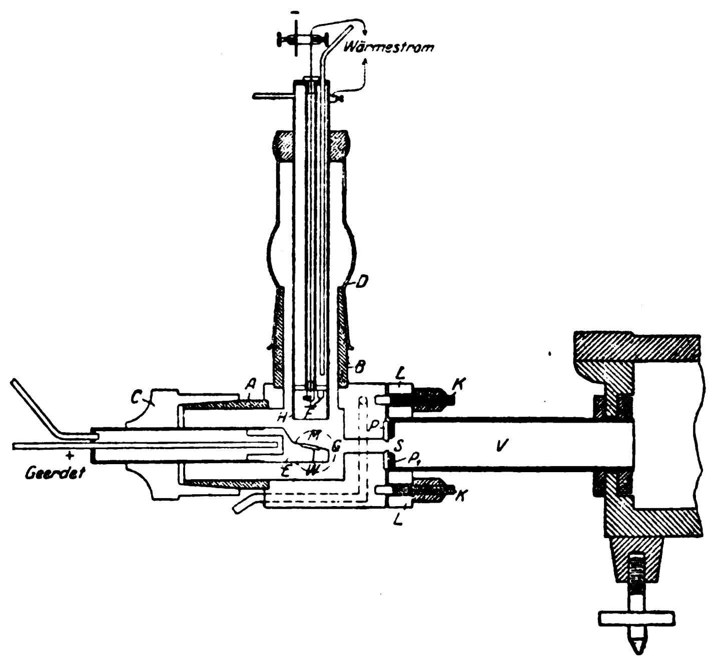


Fig. 2. Metallröntgenrohr (mit Glühkathode) angeschlossen an Vakuumspektrograph für Untersuchung der Absorptionsspektren; nach Lindh.

des Spektrographs festgekittet oder der Spalt wird mit seiner runden Fassung an das Rohr an dieser Stelle angelötet. In beiden Fällen dient der Spalt gleichzeitig als Fenster für die Röntgenstrahlen und die Luftdichtung wird einfach durch Auflegung von einer dünnen Folie aus Aluminium (einige μ dick) oder Goldschlägerhaut an die Außenseite des Spaltblattes hergestellt. Zur sicheren Befestigung legt man noch an die Folie eine mit Gummi bekleidete Platte mit Fenster gegenüber dem Spalt.

Diese Röhren sind für Wellen größer als etwa 1—2 Å.-E. be-

rechnet, wo eine Maximalspannung von 30 Kilovolt schon sehr gut genügt. Um Verunreinigungen mit kürzeren Wellen, die durch Re-

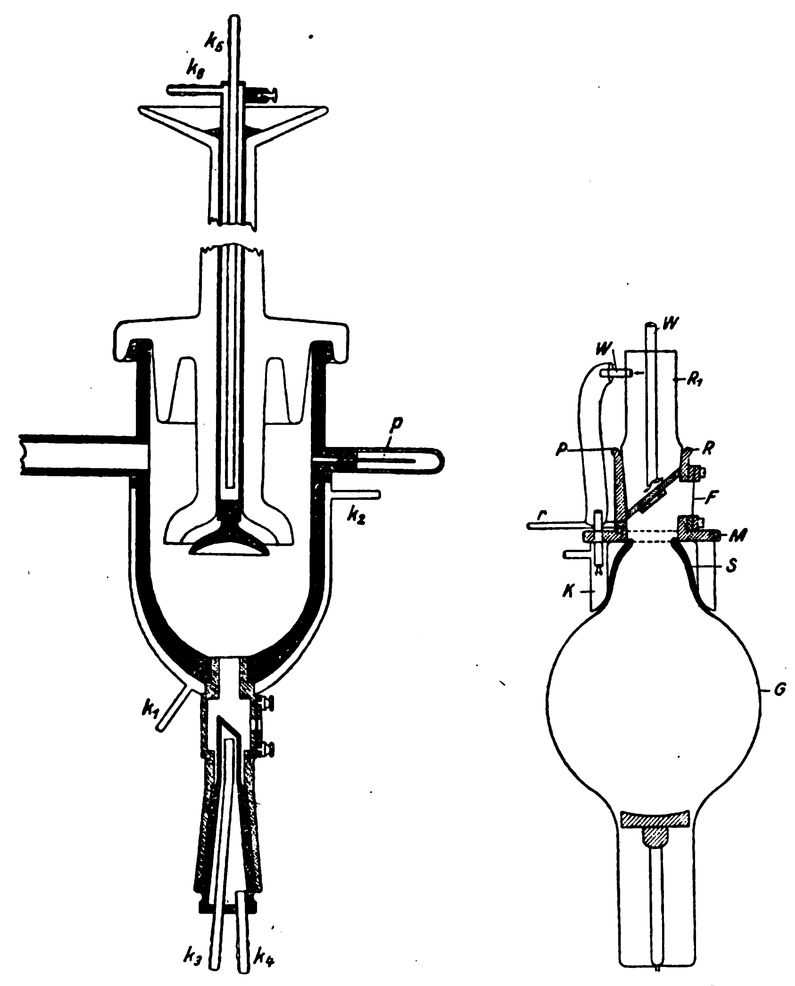


Fig. 3. Metallröntgenrohr (mit kalter Kathode) für Spektralzwecke sowie besonders für Kristalluntersuchungen nach der Pulvermethode von Debye-Hull.

Fig. 4. Röntgenrohr nach Rausch von Traubenberg.

flexion in höhere Ordnung die sichere Deutung des Spektrogramms erschweren können, zu verhindern, arbeitet man am besten nicht mit allzu hoher Spannung, sondern erhöht lieber die Intensität durch Ver-

mehrung der Stromstärke. Röhren von der angegebenen Konstruktion arbeiten stundenlang tadellos mit 100 Mill.-Amp. im Hochspannungsstromkreis.

Für mittlere Wellenlängen benutzen wir in Lund immer noch Röhren des alten gasgefüllten Typus; aber um auch die Röhre dauernd stark belasten zu können und den Abstand Antikathode—Spalt möglichst klein machen zu können, sind auch diese ganz aus Metall hergestellt. (Siehe Fig. 3.) Gehäuse und Antikathode werden auch hier gekühlt durch einen ständigen Wasserstrom, während sich gezeigt hat, daß dauernde Kühlung der Kathode — auch bei einer Belastung von 20 Mill.-Amp. bei 40 Kilovolt — gar nicht nötig ist. Dies ist sehr merkwürdig, wenn man bedenkt, daß ein Glasröntgenrohr z. B. in einer Ausführung nach Rausch von Traubenberg bei entsprechender Belastung mit rotglühender Kathode arbeitet. Die von Traubenberg konstruierten Rohre, welche mit gutem Erfolge für Aufnahmen nach der Debyeschen Kristallpulvermethode verwandt worden sind, zeigt die Fig. 4. Nach Angaben verschiedener Autoren sind mit diesem Rohre bei derartigen Aufnahmen durchschnittliche Expositionsdauern von 1—2 Stunden nötig. Mit dem eben beschriebenen Metallröntgenrohre genügt im allgemeinen ein Viertel davon, wobei gleichzeitig drei Aufnahmen gemacht werden können, da das Rohr drei Fenster besitzt.

Für ganz hohe Spannungen arbeiten die Metallröhren nicht gut. Dort ist man auf die Glasröhren mit und ohne Gasfüllung angewiesen.

Bei einer großen Zahl von spektrographischen Arbeiten wurden als Strahlungsquelle technische Hochvakuumröhren mit Platin-, Wolfram-, Molybdän- und Rhodiumantikathoden benutzt. Bei den zahlreichen Untersuchungen der Absorptionsspektren in den kürzeren Wellenlängen sind durchwegs Coolidgeröhren mit Wolframantikathode verwandt worden. Für gewisse Zwecke, z. B. Untersuchungen mit Braggspektrometer kommt man auch sehr gut mit gasgefüllten Röhren mit Spezialantikathoden aus.

B. Spektrographen mit photographischer Registrierung.

In dem früheren Bericht habe ich das klassische Muster der Röntgenspektrographen beschrieben, welches für das Studium des größten Teils der Röntgenspektren geeeignet ist, nämlich den Vakuumspektrograph von Moseley. Auch die grundlegenden Prinzipien, nach denen die meisten Spektrographen gebaut sind, nämlich die Braggsche Focusbedingung und ihre Verwendung für Registrierzwecke von de Broglie wurden dort ausführlich behandelt. Ich glaube, daß es nicht nötig ist,

diese in der Literatur jetzt so oft beschriebenen Anordnungen hier zu erörtern.

Eine wesentliche Erhöhung der Meßgenauigkeit in diesem Verfahren erzielte der Verf. durch Anwendung einer Umlegemethode wie in Fig. 5 ersichtlich ist. Die schematische Figur zeigt links das Rohr, an dessen mit dem Vakuumspektrograph gemeinsamen Wand der Spalt angebracht ist. Kristall und Plattenhalter sind einzeln für sich um eine gemeinsame Achse im Zentrum des Spektrographen drehbar. Dann wird zuerst in Kristallage 1 und Platte bei *AA* eine Spektrallinie aufgenommen. Nachher wird an derselben Platte eine neue Aufnahme derselben Linie gemacht, indem die Platte in der Lage *BB* gedreht wird. Ist der ge-

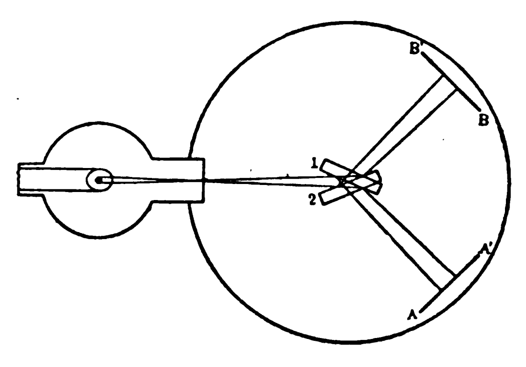


Fig. 5.

suchte Reflexionswinkel φ, so werden offenbar die zwei aufgenommenen Linien einander überdecken, wenn die Platte genau 4φ gedreht wurde. Liegen aber die Linien nicht gerade aufeinander, sondern in einer kleinen Distanz verschoben (was angestrebt wird), so erhält man durch Ausmessen dieser Distanz und Kenntnis des Abstandes Achse bis Platte leicht den kleinen Winkel, mit dem der abgelesene Drehwinkel der Platte zu korrigieren ist, um die vierfachen gesuchten Winkel zu bekommen. Die Genauigkeit hängt also hier von der mit dem Plattenhalter verbundenen Kreisteilung ab. Voraussetzung ist dabei, daß die reflektierende Ebene des Kristalls exakt mit der Drehachse der Plattenhalter zusammenfällt. Diese sehr wichtige Justierung wurde mit Mikroskop und einem besonderen Hilfsapparat gemacht. Näheres über diesen sowie sonst nötige Justiervorrichtungen findet sich z. B. in der Doktorarbeit von Stenström.

Die konstruktive Ausführung dieses Spektrographen ist aus Fig. 6

zu ersehen. Kristalltisch und Plattenhalter sind, wie ersichtlich, an zwei ineinander geschobenen Drehkonusen montiert. Mit dem inneren, den Kristalltisch tragenden Konus ist an der Außenseite ein vierarmiges

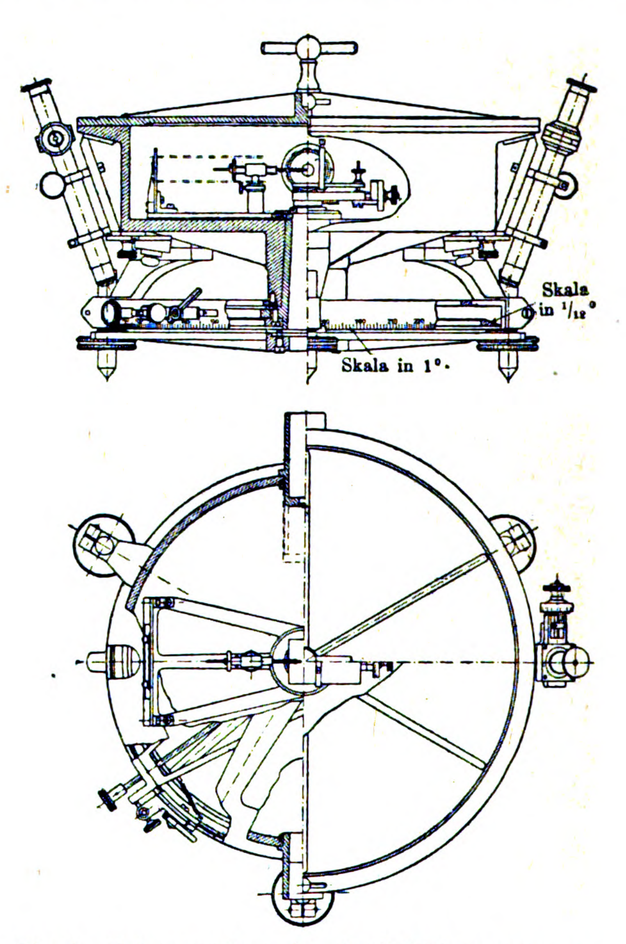


Fig. 6. Vakuumspektrograph für Präzisionsmessungen.

Kreuz verbunden, an dem vier an einer festen Kreisteilung zeigende Nonien sitzen. Mit diesen kann der Kristall in eine solche Lage eingestellt werden, daß die zu messende Wellenlänge reflektiert wird. An dem äußeren Konus ist eine Präzisionsskala befestigt, die mit zwei einander diametral gegenüberstehenden festen Mikroskopen abgelesen werden

kann. Eine mikrometrische Drehvorrichtung gestattet, den Plattenhalter genau auf einen gewünschten Winkelwert einzustellen [1]).

Einen nach ganz anderen Prinzipien ausgeführten Vakuumspektrograph hat Karcher bei seinen Messungen in der M-Reihe benutzt. Das Wesentliche bei dem Spektrograph von Karcher (siehe Fig. 7) ist, daß hier Röntgenrohr und Spektrograph zusammengebaut in einer Vakuumglocke untergebracht sind. Zur Erregung der Röntgenstrahlen diente eine kleine gasgefüllte Röhre, die mit etwa 6 Mill.-Amp. gleich-

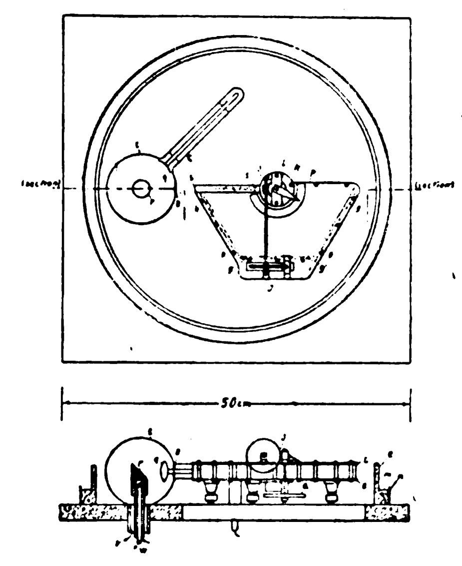


Fig. 7. Spektrograph für Vakuum nach Karcher.

gerichteten Strom betrieben werden konnte. Da Karcher den Spektrograph für die M-Reihe benutzte, war die Spannung sehr niedrig zu halten, um Verunreinigungen von stärkeren Linien aus den höheren Ordnungen zu vermeiden. Prinzipiell war der Spektrograph nach der Drehkristallmethode ausgeführt mit schräggestellter Platte, um die ziem-

1) In der letzten Zeit wurde ein etwas abgeändertes Modell nach denselben Prinzipien gebaut, wo aber einige für die Meßgenauigkeit wichtige Details verbessert worden sind. Auch wurde durch Abänderung des zugehörigen Spektralrohres ein Intensitätsgewinn erzielt. Zwei identische Spektrographen wurden für das Physikal. Laboratorium in Cambridge, Prof. Rutherford, und das Röntgenolog. Laboratorium in Petrograd, Prof. Joffe, ausgeführt.

lich großen Reflexionswinkel zu registrieren. Die Bestimmung der Winkel geschah durch geometrische Ausmessung. Um die Platte schließlich gegen gewöhnliches Licht zu schützen, wurde die Kassette mit einem „Karbone"-Papier von der Dicke 0,06 mm bedeckt. Es gelang Karcher mit dieser Apparatur mehrere unbekannte Linien in der *M*-Reihe zu finden und zu messen. Seine Resultate sind unten in einer Tabelle wiedergegeben. — Die ausgemessenen Linien haben verhältnismäßig nicht besonders große Wellenlängen zwischen 6050 und 3820 X.-E., uud es ist daher an sich gar nicht nötig, in dem Spektrograph so hohes Vakuum zu haben. Auch bei einem Gasdruck von z. B. 0,1 mm *Hg* ist die Absorption in der Gasfüllung gegenüber der des Schutzpapieres ganz zu vernachlässigen, und es ist daher stets die Frage, wie man am bequemsten Vakuum erhalten kann: ob mit Röntgenvakuum im Rohr und Spektrograph, oder mit Röntgenvakuum nur in dem ersteren und höheren Gasdruck in dem letzteren, der die Bauart bestimmt. Irgendeine Folie zum Schutz der Platte für gewöhnliches Licht und zerstreute Strahlung muß man doch haben, die im letzteren Falle auch gleichzeitig zur Trennung der verschiedenen Gasdrucke dienen kann.

Ist der Zweck nur eine relative Messung von Wellenlängen unter Benutzung von Standardlinien wie in der gewöhnlichen Optik (und diese Methode kann jetzt, nachdem eine genügende Zahl von Spektrallinien genau gemessen worden sind, eine ausgedehntere Verwendung finden), dann genügt eine vereinfachte Ausführung des oben beschriebenen Vakuumspektrographs, bei dem der Präzisionskreis wegfällt und statt dessen ein an der festen Kreisskala zeigender Nonius an einem Dreharm befestigt ist. In der gewünschten Stellung kann der Plattenhalter festgespannt werden.

Reichhaltiger ist die Literatur, wenn wir uns zu dem — doch weniger interessanten — Gebiet der Wellenlängen wenden, welche mit gewöhnlichen technischen Röhren ohne besonders durchlässige Fenster und in Luft studiert werden können, d. h. bis Wellenlängen von etwa 1,5 Å.-E. Es sind hier die Spektrographen von Seeman zu erwähnen, die ein verhältnismäßig kleines, gutes Kristallstück erfordern, einfach in ihrem Bau und bequem in der Einjustierung und Handhabung sind. Für genauere Messungen sind sie bisher kaum verwandt worden, aber für Relativmessungen scheinen sie gut geeignet zu sein.

Die von Seeman angegebene Ausführungsform ist in Fig. 8 zu sehen. Der Apparat läßt sich entweder als „Schneiden"-Spektrograph verwenden, wo der Kristall dicht vor eine scharfe Schneide gestellt

wird in der Weise, daß der kleine Abstand zwischen Schneide und Kristall als Spalt dient, oder auch so, daß die Schneide zu einem gewöhnlichen Spalt ergänzt wird und dementsprechend der Kristall gegenüber der früheren Lage ein wenig parallel seiner Reflexionsebene verschoben wird in Richtung der Lichtquelle. Seeman nennt diese letztere Anordnung Lochkamerамethode. In der Figur ist die Scheide bzw. der Spalt bei S zu sehen. Der Kristall wird an den zwei Klötzen $M_1 M_2$ aufgelegt oder noch besser an einer Parallelverstellung so angebracht, daß der Abstand Schneide—Kristall beliebig eingestellt werden kann. Die Vorteile dieser Spektrographausführung liegen vor allem darin, daß

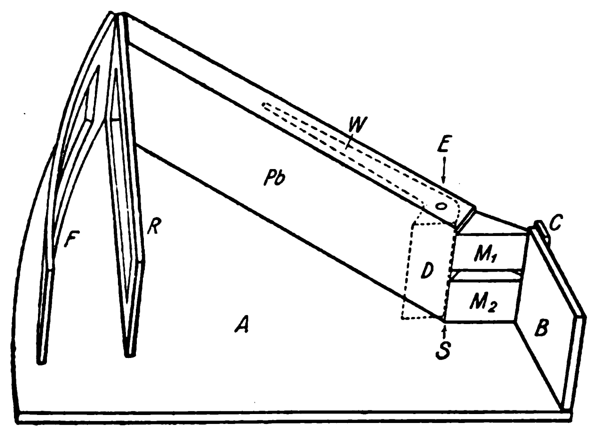


Fig. 8. Spektrograph nach Seeman.

nur sehr kleine Kristallstücke nötig sind, und daß die Einjustierung sehr bequem ist. Da mit denselben, nach Seemans Reproduktionen zu urteilen, auch sehr scharfe Spektrogramme zu erhalten sind, lassen sich mit denselben selbstverständlich auch gut genaue Relativmessungen ausführen. Eine Ausführungsform des Schneidenspektrographen, der für Absolutmessungen berechnet ist, gibt Wilhelm Vogel an. Es ist aus der bis jetzt vorliegenden vorläufigen Mitteilung schwer zu beurteilen, welche Genauigkeit bei absoluter Messung erzielt werden kann. Demselben Zweck strebt auch Anton Weber zu und hat darüber schon eine Notiz veröffentlicht, die aber nur einige Details — wohl nicht die schwierigsten — bespricht. Messungen fehlen vollständig.

Wegen seiner einfachen Bauart und Einstellung wurde der Seemanspektrograph von verschiedenen Autoren benutzt, von denen wir hier besonders erwähnen G. Hertz, der damit seine wichtigen Absorptions-

messungen ausführte. Von Messungen im Linienspektrum sind mit diesem Spektrographen solche von Platin und Iridium in der K-Reihe von Lilienfeld und Seeman gemacht.

Eine Methode, die offenbar sehr genaue Messungen der Reflexionswinkel gestattet, wurde von Uhler und Cooksey angegeben und bei Messung der K-Reihe des Galliums mit gutem Erfolg verwandt. Die Spektrallinie, welche ausgemessen werden soll, wird nach dieser Methode, wie in Fig. 9 schematisch gezeigt, viermal an derselben Platte aufgenommen. O sei die Drehachse des Kristalls, S und S' die zwei gleichen sehr schmalen Spalte und AA' bzw. BB' die zwei Lagen der

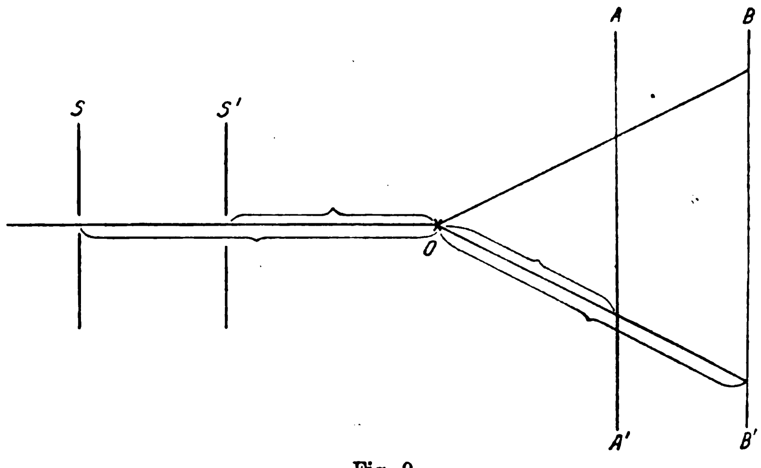


Fig. 9.

photographischen Platte. Die Verschiebung der Platte wird z. B. mit einer Teilmaschine ausgeführt und genau bestimmt, ebenso wie die Ausmessung der Linienabstände. Eine Voraussetzung für scharfe Bilder ist nach der Braggschen Bedingung, daß der Abstand SO bzw. $S'O$ gleich ist dem Abstand von O der Bildstelle in AA' bzw. BB'. Von Cooksey ist kürzlich eine detaillierte Beschreibung eines nach diesen Prinzipien ausgeführten Spektrographen mitgeteilt.

Um der Schwierigkeit zu entgehen, welche besonders bei sehr kurzen Wellen mit großem Durchdringungsvermögen und bei weniger guten Kristallexemplaren dadurch entstehen, daß die Strahlen bei der Reflexion in den Kristall verhältnismäßig tief eindringen, sind verschiedene Methoden vorgeschlagen und probiert worden. Historisch ist hier, zuerst an die früher beschriebene Rutherfordsche Methode

zu erinnern, die aber in dieser Form für röntgenspektroskopische Zwecke keine weitere Verwendung gefunden hat. Der obige Seemansche Spektrograph ist die nächste Etappe in dieser Entwicklungsreihe. Ein etwas anderes Verfahren benutzt Dershem, um die Meßgenauigkeit trotz der genannten Schwierigkeit erhöhen zu können. Ich will dabei nach meiner eigenen Erfahrung ausdrücklich bemerken, daß die erwähnte Komplikation bei guten Kristallexemplaren, z. B. von Kalkspat, bei Wellenlängen größer als etwa 1 Å.-E. gar nicht in Betracht kommt. Das Verfahren von Dershem besteht in der Benutzung von sehr dünnen Kristallen, so daß die Breite der Spektrallinien von der Dicke der reflecktierenden Schicht begrenzt wird.

Nach schon angegebenen Prinzipien sind auch zwei Spektrographen konstruiert, welche für genaue Messungen in dem Wellenlängengebiet unterhalb etwa 1 Å.-E. vom Verf. angegeben wurden, nachdem sich herausgestellt hatte, daß ein einziger für das ganze Gebiet genügend genau arbeitender Spektrograph nicht gut ausgeführt werden konnte. Leitende Gesichtspunkte bei der Konstruktion dieser Apparate waren dabei, daß alle für die Bestimmung der Reflexionswinkel nötigen Größen mit erwünschter Präzision ermittelbar und gleichzeitig die Einjustierung nicht allzu zeitraubend sein sollten. Diese zwei Spektrographen sind in Fig. 10 und 11 zu sehen. Bei dem ersten, für Wellen zwischen

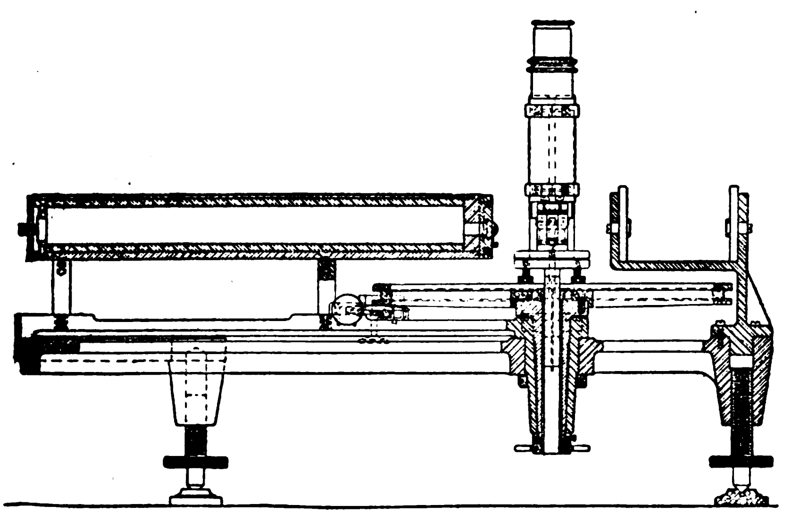


Fig. 10a. Spektrograph für Präzisionsmessungen in dem mittleren Wellenlängengebiet.

etwa 0,4 Å.-E. und 1,0 Å.-E. berechnet, ist der Kristallhalter mit einem Präzisionskreis verbunden, der mit zwei mit dem Plattenhalter fest verbundenen Mikroskopen abgelesen wird. Zwischen Kristall und Platte, dicht hinter der vorigen, sitzt der Spalt montiert auf der für Platte und Mikroskop gemeinsamen Grundplatte. Genau wird also hier die

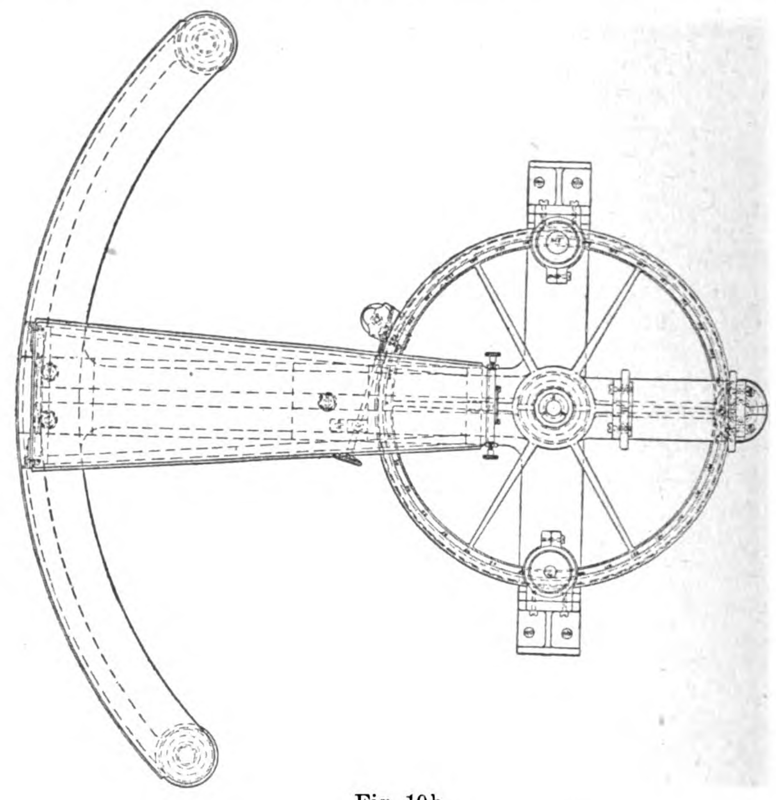


Fig. 10b.

Drehung des Kristalls im Verhältnis zur Spalt-Platte bestimmt, und auch hier wie bei dem früher besprochenen Vakuumspektrograph wird eine Umlegemethode bei den Aufnahmen benutzt. Der Kristall kann offenbar in zweierlei Weise so eingestellt werden, daß die Linie von der Plattenmitte durch den Spalt die reflektierende Kristallebene unter dem Reflexionswinkel φ schneidet. In diesen zwei Einstellungen (die eine z. B. um 10′ verdreht) werden dann Aufnahmen der gesuchten Spektrallinie gemacht, wobei zwei dicht nebeneinander gelegene *Linien*

auf der photographischen Platte erhalten werden. Aus dem Abstand der Linien wird der kleine Korrektionswinkel ermittelt, mit dem der mit dem Mikroskop abgelesene Winkel zu korrigieren ist, um die gesuchten Reflexionswinkel zu geben. Es ist schließlich zu erwähnen,

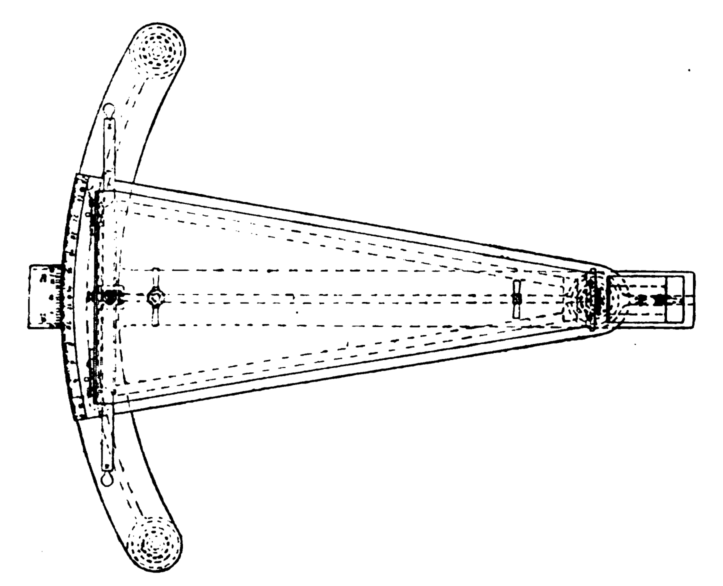


Fig. 11a. Spektrograph für sehr kurze Wellen.

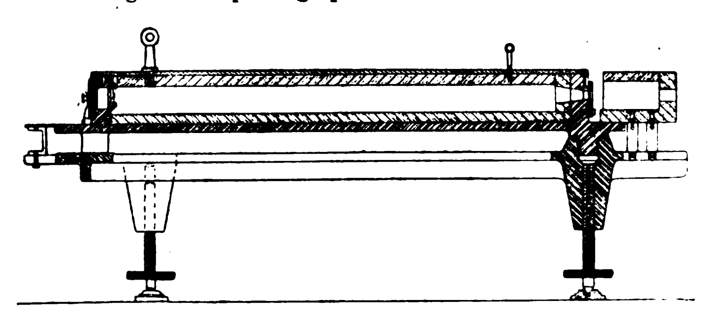


Fig. 11b.

daß Spalt-Plattenhalter und Kristallhalter gemeinsam drehbar an einem Dreifuß montiert sind, an dem zwei breite Spalte sitzen, um die einfallende Röntgenstrahlung in der gewünschten Richtung einfallen zu lassen.

Bei sehr kurzen Wellen, d. h. bei sehr kleinen Reflexionswinkeln,

ist aber die angegebene Methode nicht praktisch. Dann kommt man besser mit dem in Fig. 11 abgebildeten Spektrograph zum Ziel, der auch, um bei dieser stark durchdringenden Strahlung befriedigende Bilder ohne allgemeine Schwärzung zu geben, mit besonders gutem Bleischutz versehen ist. Der Kristall ist hier in Form einer dünnen parallelepipedischen Platte direkt an den Spalt fest montiert. Ebenso ist der Halter der photographischen Platte fest mit dem Spalt verbunden in einem Abstand von 500 mm. Die photographische Platte wird durch optische Methoden so eingestellt, daß eine Linie durch den Spalt und einen zweiten dicht vor der Platte montierten Hilfsspalt die Platte senkrecht trifft. Der Kristallparallelepiped ist so ausgeschnitten und eingestellt, daß die reflektierenden inneren Atomebenen parallel dieser Linie liegen, und ferner auch so, daß die Atomebenen parallel dem Spalt stehen. Es ist dann sofort ersichtlich, daß der Kristall imstande ist, eine monochromatische Strahlung in zwei Richtungen (in erster Ordnung) durch den Spalt zu der photographischen Platte zu senden, vorausgesetzt, daß die Einfallsrichtung der Röntgenstrahlung geeignet eingestellt wird. Da hier nur sehr kleine Abweichungen vorkommen, kann man damit rechnen, daß die Platte genügend eben in dem Gebiet ist, wo die zwei Spektrallinien liegen und daher der Abstand durch Ausmessung in der Teilmaschine im Winkelmaß ermittelt werden kann. Bei den Aufnahmen werden außer den Spektrallinien selbst auch noch der oben erwähnte Hilfsspalt abgebildet (durch Exposition mit Röntgenstrahlen während einiger Sekunden) und die Justierung des Kristalls dadurch kontrolliert bzw. ein nicht zu vermeidender kleiner Fehler in dieser Justierung bei der Auswertung der Winkel durch Anbringung einer kleinen Korrektion eliminiert.

Bei einer ersten Reihe von Aufnahmen von Absorptionsspektren mit dem zuletzt beschriebenen Apparat wurde ein nicht besonders gutes Exemplar eines Steinsalzkristalls benutzt, wodurch die zu erzielende Genauigkeit stark beeinträchtigt wurde. Die erwähnten Messungen sind daher nicht zur Beurteilung der bei Messungen in Linienspektren unter Anwendung einwandfreier Kristalle erhaltenen Resultate anzuziehen.

In Fig. 12 ist ein Spektrograph mit Röntgenrohr wiedergegeben der für den Zweck konstruiert worden ist, auf einmal ein möglichst großes Wellenlängengebiet zu registrieren, wie dies für chemische Analysenwirkung der Röntgenspektren erwünscht ist. Das Spektrum wird in diesem Falle von einem stillstehenden Kalkspat oder Gipskristall entworfen, der sich sehr nahe an dem Spalt befindet und daher

ein sehr großes Winkelgebiet umfaßt. Gleichzeitig ist der langgestreckte Brennfleck an der anderen Seite dem Spalt nahe gebracht

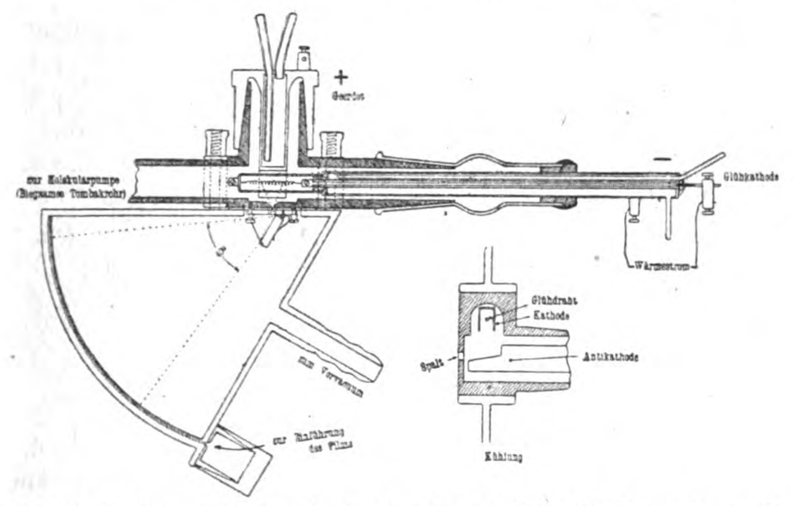


Fig. 12. Vakuumspektrograph, der in einer einzigen Aufnahme ein großes Wellenlängengebiet registriert.

um das ganze Reflexionswinkelgebiet mit Strahlung ausfüllen zu können. (1921:22).

C. Spektrographen mit Ionisierungskammer.

Als Vorbild aller Spektrographen, bei denen die ionisierende Wirkung der Röntgenstrahlen zur Registrierung benutzt wird, dient die von Bragg angegebene Apparatur, die schon an mehreren Stellen beschrieben und ausführlich besprochen worden ist. Ich glaube, eine Erörterung derselben hier unterlassen zu können. In sehr geschickter Weise wurde diese Methode zu einer automatisch registrierenden Apparatur ausgebaut in einer Untersuchung von A. H. Compton. Die Fig. 13 zeigt eine schematische Darstellung der Anordnung. Kristall und Ionisationskammer werden gleichmäßig gedreht, wobei die Drehgeschwindigkeit der letzteren die doppelte der ersteren ist. Dieselbe Drehvorrichtung besorgt auch die Umdrehung der Registriertrommel, an der die Intensität der Strahlung durch ihre Ionisationswirkung kontinuierlich registriert wird. Um auch die Intensitätsschwankungen infolge der Änderung der Betriebsbedingungen des Rohres kontrollieren zu können, wird die Gesamtintensität durch eine besondere Ionisations-

kammer für sich mit Hilfe eines anderen Elektrometers gleichzeitig an derselben Trommel registriert. Da die zu registrierenden Ströme sehr schwach waren, hat Compton ein sehr empfindliches Elektrometer für

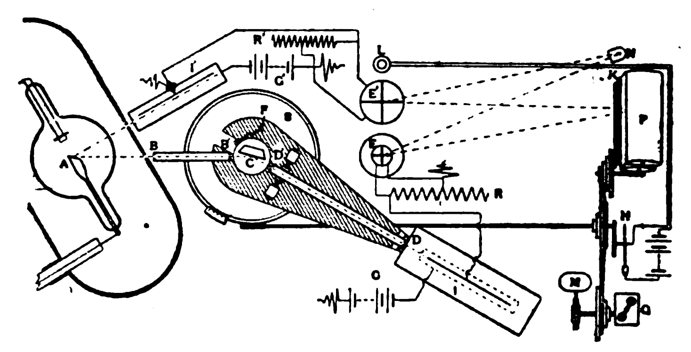


Fig. 13. Registrierender Spektrograph mit Ionisationskammer nach A. H. Compton.

diese Apparatur ausgearbeitet, mit dem eine Empfindlichkeit von etwa 25000 mm pro Volt gut erreicht werden konnte.

Wie ein Vergleich mit späteren Messungen zeigt, waren die von Compton nach diesem Verfahren erzielten Resultate für das Linien-

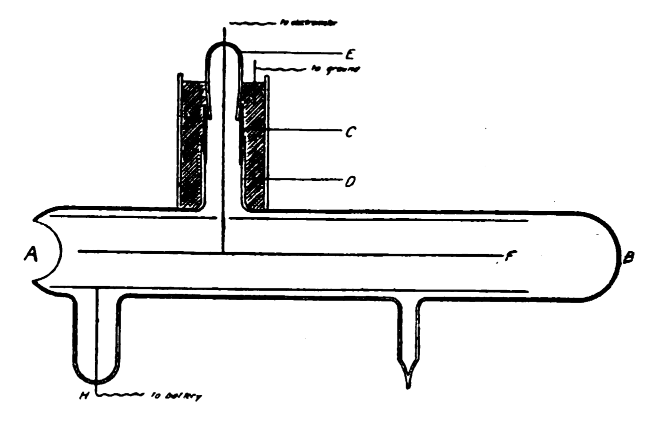


Fig. 14.

spektrum des Wolframs sehr genau. Selbstverständlich ist die Methode in dieser Ausführung nur für kürzere Wellenlängen zu benutzen (die Grenze würde wohl bei 2 oder 3 Å.-E. liegen).

Eine praktische Schwierigkeit bei Spektrographen nach dieser Art,

bei dem zumeist die Ionisationskammer mit einem Gas aus schweren Atomen gefüllt wird, um die Empfindlichkeit zu erhöhen (im allgemeinen wird $CH_3J_1\,CH_3Br$ oder SO_2 verwandt), liegt in der Wahl der Isolatoren. Hartgummi und Bernstein sind ganz ausgeschlossen, weil sie unter Einwirkung der Gase schnell leitend werden; Schwefel ist verwendbar aber nicht ganz sicher. Quarz ist zu empfehlen. Eine gute Lösung dieses Detailproblems ist die von Blake und Duane angegebene Ionisationskammer, Fig. 14, die ganz aus Glas geblasen ist, innenseitig leitend und an der Vorderseite durch eine Einblasung sehr dünnwandig gemacht ist. Die innere stabförmige Elektrode ist in einem Halter aus Quarz montiert, der eingeschliffen und eingekittet in ein Seitenrohr sitzt. Der Gasdruck der Füllung hält sich in dieser Kammer längere Zeit ganz konstant, was für vergleichende Intensitätsmessungen vorteilhaft ist.

§ 4. Meßergebnisse.

Die oben angegebenen Verbesserungen der verschiedenen röntgenspektrographischen Methoden haben zu einer wesentlichen Erhöhung der Meßgenauigkeit geführt, die man am besten aus den nach ganz verschiedenen Verfahren erhaltenen numerischen Resultaten beurteilen kann. Auch in bezug auf die Ausdehnung des Spektrums sowohl in Richtung der kürzeren wie der längeren Wellen zu sind Fortschritte zu verzeichnen. Ebenso wichtig ist für die Systematik der Röntgenspektren die erweiterte Kenntnis von schwachen und sehr schwachen Spektrallinien, wodurch zuerst eine Grundlage für eine Theorie geschaffen worden ist. Besonders die *L*-Reihe der schweren Elemente ist in dieser Richtung in der allerletzten Zeit sehr sorgfältig durchgemustert und ausgemessen. Als allgemeine Resultate aus den Spektralaufnahmen sind hier zu erwähnen, daß die Linien bei den höheren Elementen in jeder Reihe eine Breite kleiner als die des benutzten Spaltes aufweisen, und daß daher bei diesen Linien eine Struktur experimentell nicht nachweisbar ist; die an den Spektralplatten erhaltenen Linien sind hier durchwegs, bei einfachen Linien nur ein Bild des Spaltes. Beim Fortschreiten in Richtung der leichteren Elemente breiten sich aber die Linien aus — in der *M*-Reihe am stärksten und am schnellsten, in der *K*-Reihe am wenigsten. Bei diesen Linien mit oft sehr komplizierter Energieverteilung in den einzelnen Linien ist selbstverständlich eine genaue Angabe der Wellenlänge nicht ohne weiteres möglich. Eine gleichzeitige photometrische oder ionometrische Energiekurve wäre dann erwünscht. Solche findet man z. B. in der Doktorarbeit von Stenström.

Tabelle Ia.

Die λ-Werte der K-Reihe. Einheit 10^{-11} cm.

Nach Messungen im Lunder Institute von Hjalmar, Stensson, Stenström, Siegbahn, Dolejsek.

Element	$(\alpha_1 \alpha_2)$	α_1'	α_3	α_4	α_5	α_6	β'	β_1
11 *Na*	11883,6	11835	11802,4	11781,4				11591
12 *Mg*	9867,75	9826,5	9799,40	9786,20	9730,2	9711,8	9647	9534,50
13 *Al*	8319,40	8285,60	8264,60	8253,00	8205,80	8189,20	8025	7940,50
14 *Si*	7109,17	7083	7063,82	7053,72	7014	7003	6793,3	6739,33
15 *P*	6141,71		6102,19	6095,00			5820,4	5785,13

Element	α_2	α_1	α_1'	$(\alpha_3 \alpha_4)$	β'	β_1	β''	β_2
16 *S*				α_3 5329,37				
	5363,75	5360,90	5340,6	α_4 5323,25	5047	5021,3		5012,8
17 *Cl*	4721,85	4718,70		4686		4394,50	4390,80	
19 *K*	3737,25	3733,86	3718,7	3710		3446,38	3442,90	
20 *Ca*	3355,12	3351,86	3330,86	3331		3082,97	3079,57	3067,40
21 *Sc*	3028,63	3025,26		3006		2773,66		2755,5
22 *Ti*	2746,48	2742,84		2726,9	2515,06	2508,74		2493,67
23 *Va*	2502,12	2498,34		2484,6	2285,26	2279,68		2265,37
24 *Cr*	2289,58	2285,47		2273,3				
25 *Mn*		2097,77		2087,9				
26 *Fe*	1936,60	1932,39		1923,3	1756,60	1752,72		1740,76
27 *Co*	1790,06	1785,78		1777,4		1617,15		1606
28 *Ni*	1658,60	1654,67		1647,6	1498,11	1496,69		1484,03
29 *Cu*	1541,22	1537,36		1530,8		1388,87		1377,4
30 *Zn*				1428,8		1292,50		1279,15

Tabelle Ib.

Die ν/R-Werte der *K*-Reihe.

Element	α_2	α_1	$(\alpha_1 \alpha_2)$	α'	α_3	α_4	$(\alpha_3 \alpha_4)$	α_5	α_6	β'	β_1	β''	β_2
11 *Na*			76,68	76,99	77,21	77,34					78,62		
12 *Mg*			92,34	92,73	92,99	93,11		93,65	93,83	94,46	95,57		
13 *Al*			109,53	109,98	110,26	110,41		111,05	111,27	113,53	114,76		
14 *Si*			128,18	128,65	129,02	129,18		129,92	130,12	134,15	135,21		
15 *P*			148,37		149,33	149,51				156,56	157,51		
16 *S*	169,89	169,98		170,62	170,98	171,18		173,1		180,62	181,48		181,78
17 *Cl*	192,99	193,12					196,11				207,36	207,53	
19 *K*	243,84	244,06		245,04			247,28				264,40	264,68	265,32
20 *Ca*	271,60	271,86					273,52				295,57	295,90	297,07
21 *Sc*	300,88	301,22					303,15				328,52		330,7
22 *Ti*							334,18			362,31	363,22		365,42
23 *Va*							368,41			398,74	399,73		402,25
24 *Cr*	397,98	398,70					402,50						
25 *Mn*							436,45						
26 *Fe*	470,56	471,58					473,80			518,75	519,90		523,47
27 *Co*	509,10	510,29					512,70				563,49		567,3
28 *Ni*	549,43	550,73					553,43			608,25	608,84		614,03
29 *Cu*	591,26	592,75					595,31				656,10		661,56
30 *Zn*		636,42					637,79				705,02		712,38
74 *W*	4267,7	4363,1									4942,7		5079,4

Tabelle IIa.

K-Reihe nach älteren Messungen aus dem Lunder Institut von Malmer, Siegbahn, Friman, Stenström.

Element	α_2	α_1	β_1	β_2
32 *Ge*	1261	1257	1131	1121
33 *As*	—	—	1052	1038
34 *Se*	1109	1104	993	—
35 *Br*	1040	1035	929	914
37 *Rb*	926	922	825	813
38 *Sr*	876	871	779	767
39 *J*	840	835	746	733
40 *Zr*	793	788	705	—
41 *Nb*	754	749	669	657
44 *Ru*	—	645	574	—
49 *In*	515	510	453	440
50 *Sn*	—	—	432	—
51 *Sb*	472	468	416	408
52 *Te*	—	456	404	—
53 *J*	—	437	388	—
55 *Cs*	402	398	352	—
56 *Ba*	393	388	343	—
17 *La*	376	372	329	—
58 *Ce*	360	355	314	—
59 *Pr*	347	342	301	—
60 *Nd*	335	330	292	—

Tabelle IIb.

K-Reihe einiger Elemente nach Messungen im Lunder Institute von A. Leide.

Element	α_2	α_1	β_1	β_2
30 *Zn*	1435,98	1432,05	1292,68	
33 *As*	1177,49	1173,45		
42 *Mo*	711,96	707,59	630,65	619,38
45 *Rh*	616,56	612,32	544,0	
46 *Pd*	588,50	584,21	519,62	510,21
47 *Ag*	562,51	558,16	495,97	
48 *Cd*	538,37	533,95	474,14	464,7
50 *Sn*	493,85	489,47		

Tabelle III.

K-Reihe des Galliums nach Präzisionsmessungen von Uhler und Cooksey (1917: 26) mit photographischer Methode.

	α_2	α_1	β
31 *Ga*	1341,61[1] $\pm$ 4	1337,85 $\pm$ 4	1205,91 $\pm$ 6

Noch mehr wird sich der letztere Umstand bei den Absorptionsspektren zeigen, wenn man diese Messungen noch weiter als bis jetzt zu längeren Wellen ausdehnt. Die „Feinstruktur" der Absorptionskanten wird außerdem, wie der Befund von Bergengren und Lindh zeigt, von der chemischen Natur und Bindung des Elementes beeinflußt. Dieser Zweig der Absorptionsröntgenspektren, der ohne Zweifel von großer Wichtigkeit werden wird, befindet sich noch in seinen ersten Anfängen. Die bis jetzt in der Literatur vorkommenden Untersuchungen über die Feinstruktur der Absorptionskanten, ich erwähne besonders die Arbeiten von Stenström und von Fricke aus dem Lunder Institut, sind im Lichte dieser neuen Befunde zu sehen. Entsprechendes dürfte der Fall sein mit den Bemerkungen von Hertz in seiner Untersuchung des L-Absorptionssprunges bei einigen Elementen.

In den folgenden 16 Tabellen teile ich dann die wesentlichen Messungsergebnisse mit. Zuerst werden die Messungen der Linienspektren der K-, L- und M-Reihe gegeben. Dann folgen die Ergebnisse betreffs der Absorptionsgrenzen, von denen nach unseren jetzigen Kenntnissen in der K-Reihe 1, in der L-Reihe 3 und in der M-Reihe 5 vorhanden sind.

Eine graphische Übersicht der L-Reihe bei den schweren Elemente ist in Fig. 15 gegeben. Die Tabelle ist so zusammengestellt, daß die stärkste Linie sämtlicher Elemente gerade übereinander steht. Die Wellenlänge dieser Linie in X-Einheiten ist auch in der Tabelle eingeschrieben. Von dieser Linie aus sind dann die anderen ausgemessenen Linien in richtiger Skala eingetragen und zusammengehörige Linien mit feineren Verbindungslinien zu fortlaufenden Serien verbunden. Als Zahlenmaterial wurden hier hauptsächlich die Messungsergebnisse von D. Coster benutzt.

1) Die Wellenlängen sind berechnet unter Annahme des Gitterkonstantenwertes $3{,}0307 \cdot 10^{-8}$ cm für Kalkspat und $2{,}814 \cdot 10^{-8}$ cm für Steinsalz.

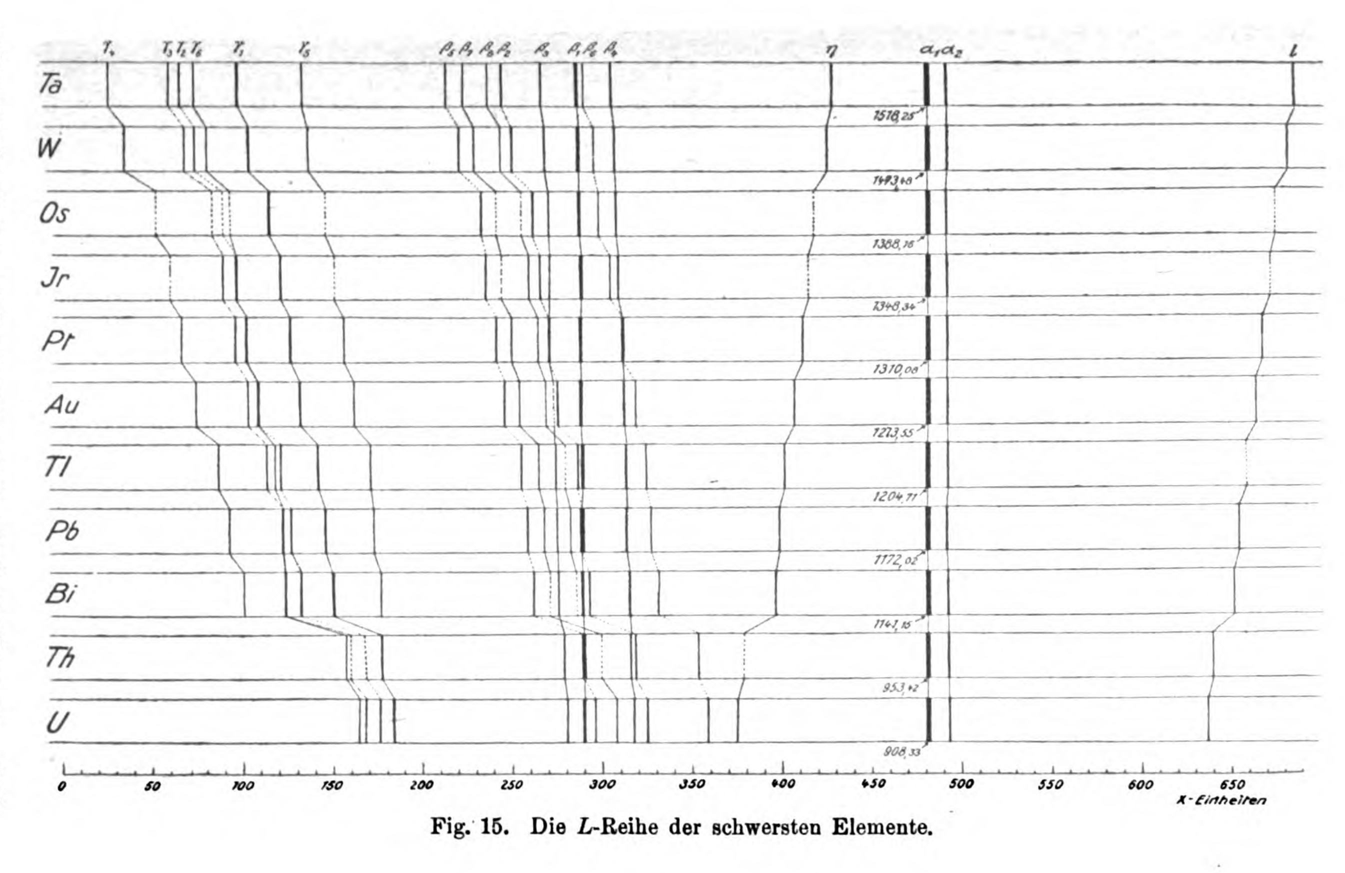


Fig. 15. Die L-Reihe der schwersten Elemente.

Tabelle IV.

K-Reihe einiger Elemente nach Präzisionsmessungen von Duane und Mitarbeiter (1918: 4; 1919: 9; 1920: 14; 1920: 15) unter Verwendung des Ionisationsspektrometers.

Element	α_2	α_1	β	γ	Absorptions-Wellenlänge
42 *Mo*	712,12[1] ± 8	707,83 ± 7	631,10 ± 7	619,7 ± 2	618,42 ± 14
45 *Rh*	616,36 ± 15	612,10 ± 15	545,27 ± 20	534,2 ± 2	533,0 ± 5
74 *W*	213,41 ± 8	208,60 ± 1	184,20 ± 3	179,01 ± 6	178,06 ± 7

Tabelle Va.

K-Reihe von Platin und Iridium nach Messungen von Lilienfeld und Seeman.

Element	α_2	α_1	β_1	β_2
77 *Jr*	195,8		168,4	
78 *Pt*		185,3		159,3

Tabelle Vb.

K-Reihe von Platin nach Messungen im Lunder Institute von J. Tandberg.

Element	α_2	α_1	β_1	β_2
78 *Pt*	190,10	185,28	163,4	158,2

Tabelle VI.

Ältere und neuere Messungen der *K*-Reihe des Wolframs von verschiedenen Autoren, sämtlich berechnet mit $d = 2{,}814$ für Steinsalz und $d = 3{,}02904$ für Kalkspat.

	de Broglie	Hull und Rice	Ledoux-Lebord u. Dauvillier	Dershem	Siegbahn	Duane und Stenström
α_3						215
α_2	203	218	219,8	212,4	213,52	213,48
α_1		214	205,3	207,6	208,85	208,67
β_1	177	192	182,6	183,4	184,36	184.26
β_2			176,8	178,4	179,40	179,07

1) Die Wellenlängen sind berechnet unter Annahme des Gitterkonstantenwertes $3{,}028 \cdot 10^{-8}$ cm für Kalkspat.

Tabelle VIIa.

Die λ-Werte der *L*-Reihe. Einheit 10^{-11} cm.

Element	α_2	α_1	α_3	β_4	β_1
29 *Cu*		13309,1			
30 *Zn*		12222,5			11951
32 *Ge*		10413,6			
33 *As*		9650,3	9617,3		9394,0
34 *Se*		8970,6	8938,6		8717,2
35 *Br*		8356,6	8326,2		8107,6
37 *Rb*		7302,7	7272,7		7060,4
38 *Sr*		6847,8	6818,3		6609,2
39 *Y*		6434,9	6406,5		6198,4
40 *Zr*		6055,9	6027,2		5822,8
41 *Nb*	5717	5711,3	5688,6		5479,6
42 *Mo*	5400	5394,3	5372,1		5165,8
44 *Ru*	4843,67	4835,67	4818		4611,00
45 *Rh*	4595,56	4587,78	4572		4364,90
46 *Pd*	4366,60	4358,50	4344	4065	4137,30
47 *Ag*	4153,82	4145,64	4131,70	3861,09	3926,64
48 *Cd*	3956,36	3947,82	3933	3674,25	3730,08
49 *In*	3772,42	3763,67	3749,91		3547,83
50 *Sn*	3601,08	3592,18		3333	3377,92
51 *Sb*	3440,75	3431,77		3181	3218,36
52 *Te*	3291,00	3281,99		3040,04	3069,97
53 *J*	3150,87	3141,66		2906	2930,93
55 *Cs*	2895,60	2886,10		2660,53	2677,84
56 *Ba*	2779,02	2769,64		2549,76	2562,24
57 *La*	2668,93	2659,68		2444,26	2453,30
58 *Ce*	2565,11	2556,00		2344,80	2351,00
59 *Pr*	2467,63	2457,70		2254	2253,90
60 *Nd*	2375,63	2365,31		2162	2162,21
62 *Sm*	2205,68	2195,01			1993,57
63 *Eu*	2127,33	2116,33		1921	1916,31
64 *Gd*	2052,62	2041,93		1848	1842,46
65 *Tb*	1982,31	1971,49		1781	1772,68
66 *Dy*	1915,64	1904,60		1718	1706,58
67 *Ho*	1852,06	1840,98		1653	1643,52
68 *Er*	1791,40	1780,40		1596	1583,44
70 *Ad*	1678,9	1667,79		1488	1472
71 *Cp*	1626,36	1615,51		1434	1417
73 *Ta*	1529,33	1518,24		1341	1323,51

Nach Messungen im Lunder Institute.

β_3	β_2	β_5	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
	5295,1					
			4711,1			
			4172,82			
			3935,7			
4025	3899		3716,36			
3824,45	3693,83		3514,85			
3636,42	3507		3328,00			
	3332		3155,29			
3297,68	3168,84		2994,93			
3145,14	3017		2845,07			
3001,33	2877		2706,47			
2867	2746,08		2577,48			
2622,93	2507		2342,52			
2511,00	2399,28		2236,60			
2405,31	2298	β_7 ?	2137,20			
2305,9	2203,80	2196,00	2044,33			
2212,37	2114,68		1956,81			
2122,30	2031		1873,83	1801		
1958	1877		1723,09	1657		
1886	1807		1659	1598		
1809	1741		1588,63			
1742,56	1679,25	1656	1529	1474	1468	1434
1680	1619,75		1467	1419	1415	
1616,77	1563,65		1412	1366	1361	
1556	1511,2		1363	1320	1313	
1448	1412		1265	1225	1221	
1395	1366		1220	1184	1180	
1303	1280,65		1134,71	1101	1094	

Tabelle VIIb.

Die Werte von

Element	α_2	α_1	α_3	β_4	β_1
29 *Cu*		68,47			
30 *Zn*		74,55			76,25
32 *Ge*		87,50			
33 *As*		94,42	94,75		97,00
34 *Se*		101,58	101,94		104,53
35 *Br*		109,04	109,44		112,39
37 *Rb*		124,78	125,30		129,06
38 *Sr*		133,07	133,64		137,87
39 *Y*		141,61	142,24		147,01
40 *Zr*		150,47	151,19		156,50
41 *Nb*	159,4	159,55	160,19		166,29
42 *Mo*	168,7	168,93	169,62		176,40
44 *Ru*	188,13	188,44	189,1		197,62
45 *Rh*	198,29	198,62	199,3		208,77
46 *Pd*	208,69	209,07	209,8	224,1	220,25
47 *Ag*	219,37	219,80	220,55	236,01	232,06
48 *Cd*	230,32	230,82	231,07	248,00	244,29
49 *In*	241,55	242,12	243,00		256,84
50 *Sn*	253,05	253,67	—	273,4	269,76
51 *Sb*	264,84	265,53	—	286,5	283,13
52 *Te*	276,89	277,65	—	299,25	296,83
53 *J*	289,20	290,05	—	313,6	310,91
55 *Cs*	314,70	315,74	—	342,50	340,29
56 *Ba*	327,90	329,01	—	357,38	355,64
57 *La*	341,43	342,61	—	372,81	371,44
58 *Ce*	355,25	356,51	—	388,62	387,60
59 *Pr*	369,28	370,77	—	404,3	404,30
60 *Nd*	383,58	385,25	—	421,4	421,44
62 *Sm*	413,14	415,14	—	—	457,09
63 *Eu*	428,35	430,58	—	474,4	475,52
64 *Gd*	443,94	446,27	—	493,0	494,58
65 *Tb*	459,69	462,21	—	511,6	514,05
66 *Dy*	475,69	478,44	—	530,5	533,96
67 *Ho*	492,02	494,98	—	551,3	554,45
68 *Er*	508,68	511,82	—	571,1	575,48
70 *Ad*	542,76	546,38	—	612,5	619,0
71 *Cp*	560,30	564,06	—	635,6	642,9
73 *Ta*	595,85	600,20	—	679,6	688,51

ν/R der L-Reihe.

β_3	β_2	β_5	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
	172,09					
			193,42			
			218,38			
			231,53			
226,4	233,7		245,19			
238,27	246,69		259,15			
250,59	259,8		273,81			
	273,5		288,79			
276,33	287,56		304,26			
289,73	302,0		320,29			
303,61	316,7		336,69			
317,8	331,83		353,54			
347,41	363,5		389,00			
362,89	379,80		407,42			
378,85	396,5	β_7 ?	426,37			
395,18	413,49	414,96	445,74			
411,89	430,91		465,68			
429,37	448,8		486,30	506,2		
465,4	485,5		528,86	550,1		
483,2	504,3		549,2	570,1		
503,8	523,3		573,60			
522,93	542,65	550,2	596,1	618,2	620,9	635,2
542,6	562,58		621,2	642,2	644,0	
563,62	582,77		645,4	667,3	669,3	
585,5	602,99		668,4	690,5	694,0	
629,1	645,4		720,4	743,6	746,2	
653,4	667,2		746,9	769,6	772,5	
699,4	711,55		803,06	827,8	832,9	

Tabelle VIII.
L-Reihe des Wolframs nach verschiedenen Messungen.

	Dershem	Overn	Compton	Siegbahn	Duane und Petterson	Coster
λ				1675,05	1676,1	
α_2	1482,8	1483,9	1484,6	1484,52	1484,4	
α_1	1472,2	1473,1	1473,6	1473,48	1473,5	
η	1416,3			1417,7	1418,1	
—			1336,0			
β_4	1297,7	1298,4	1298,7	1298,74	1298,9	
β_6	1286,8	1287,2		1287,1		
β_1	1278,4	1279,3	1279,2	1279,17	1279,3	
β_3	1258,6	1259,8	1260,2	1260,00	1260,5	
β_2	1241,6	1243,4	1242,1	1241,91	1242,3	
β_8		1235,5				1235,4
β_7	1220,2	1221,2	1218,7	1220,5		1220,8
β_5		1213,2		1211,8		1212,5
β_{10}	1209,8	1209,7				1209,4
β_9	1177,3	1202,1		1203,1	1204,4	1202,1
γ_5	1129,2	1130,2		1128,4		1129,2
γ_1	1095,3	1096,7	1096,5	1095,53	1096,4	
—		1079,4				
γ_6	1070,5	1072,4				1072,0
γ_2	1064,8	1065,9	1065,3	1065,84	1065,9	
γ_3	1058,7	1059,6	1058,4	1059,65	1060,0	
—	1042,1	1044,6				
γ_4	1025,3	1026,3	1025,1	1026,47	1026,5	

Tabelle IXa.
Wellenlängen der L-Reihen der schwersten Elemente nach Messungen im Lunder Institut von D. Coster. Linien, die einander so nahe liegen, daß sie nicht getrennt werden können, sind mit einem Sternchen bezeichnet.

Element	l	α_2	α_1	η	β_4	β_6
76 *Os*	—	1398,2	1388,16	—	1215,0	1204,8
77 *Ir*	—	1359,39	1348,34	—	1176,4	1171,7
78 *Pt*	1497,23	1321,21	1310,08	1240,1	1139,8*	1139,8*
79 *Au*	1456,54	1284,89	1273,55	1199,5	1104,4	1110,6
81 *Tl*	—	1216,03	1204,71	1125	1037,1	1048,0
82 *Pb*	1346,62	1183,52	1172,02	1090,2	1004,69	1018,8
83 *Bi*	1312,95	1153,3	1141,15	1057	975,4	991,6
90 *Th*	1112,41	965,24	953,42	—	789	826,2
92 *U*	1064,77	920,14	908,33	802,9	745,4	786,6

Tabelle IXa (Fortsetzung).

Element	β_1	β_3	β_2	β_8	β_7	β_5
76 *Os*	1194,59	1177,2	1168,38	—	—	1140
77 *Ir*	1154,95	1137,9	1132,87	1126,7	—	1103,0
78 *Pt*	1117,22	1099,50*	1099,50*	1092,8	1078,5	1070,1
79 *Au*	1080,93	—	1067,75	1060,9	1046,5	1038,2
81 *Tl*	1012,66	997,8	1007,86	—	988	978,3
82 *Pb*	979,90*	966,02	979,90*	973,5	959,0	949,52
83 *Bi*	949,30	935,7	952,93	—	—	922,3
90 *Th*	762,59*	752,1	791,08	—	—	762,59*
92 *U*	718,07	708,4	752,68	—	736	724,13

Element	γ_5	γ_1	γ_6	γ_2	γ_3	γ_4
76 *Os*	—	1022,47	—	—	—	—
77 *Ir*	—	988,41	963,6*	963,6*	956,6	—
78 *Pt*	985,5	955,45	931,7*	931,7*	925,6	895,0
79 *Au*	954,2	924,37	901,25*	901,25*	895,68	866,3
81 *Tl*	894,2	865,29	841,7	844,7	837,9	810,0
82 *Pb*	863,9	837,08	813,70*	818,2	813,70*	783,6
83 *Bi*	837,8	810,65	787,4*	792,9	787,4*	761
90 *Th*	—	651,03	630,1	—	—	—
92 *U*	—	612,83	592,6	604,4	597,0	—

Tabelle IXb.

Die Werte von $\frac{\nu}{R}$; *L*-Reihe.

Element	l	α_2	α_1	η	β_4	β_6
76 *Os*	—	651,75	656,45	—	748,25	756,33
77 *Ir*	—	670,35	675,84	—	774,62	777,75
78 *Pt*	608,64	689,73	695,58	734,82	799,52*	799,52*
79 *Au*	625,63	709,22	715,53	759,97	825,15	820,51
81 *Tl*	—	749,39	756,42	810,30	878,64	869,49
82 *Pb*	676,70	769,96	777,51	835,90	907,01	894,50
83 *Bi*	694,07	790,20	798,54	862,32	934,22	918,97
90 *Th*	819,19	944,08	955,78	—	1155,00	1102,78
92 *U*	855,84	990,37	1003,23	1134,95	1222,53	1158,70

Tabelle IXb (Fortsetzung).

Element	β_1	β_3	β_2	β_8	β_7	β_5
76 *Os*	762,83	774,08	780,58	—	—	799,65
77 *Ir*	788,99	800,82	804,39	808,82	—	826,18
78 *Pt*	815,65	828,80*	828,80*	833,90	844,93	851,57
79 *Au*	843,02	—	853,46	858,94	870,77	877,70
81 *Tl*	899,88	913,23	904,16	—	922,64	931,47
82 *Pb*	929,98*	943,30	929,98*	936,03	950,22	959,72
83 *Bi*	959,93	973,85	956,28	—	—	987,98
90 *Th*	1194,94*	1211,67	1151,93	—	—	1194,94*
92 *U*	1269,08	1286,29	1210,70	—	1238,14	1258,43

Element	γ_5	γ_1	γ_6	γ_2	γ_3	γ_4
76 *Os*	—	891,25	—	—	—	—
77 *Ir*	—	921,96	945,67*	945,67*	952,64	—
78 *Pt*	924,71	953,77	978,07*	978,07*	984,52	1018,17
79 *Au*	955,01	985,83	1011,12*	1011,12*	1017,41	1051,86
81 *Tl*	1019,14	1053,12	1082,69	1078,83	1087,54	1125,00
82 *Pb*	1054,83	1088,37	1119,97*	1113,87	1119,97*	1162,89
83 *Bi*	10[illegible],75	1124,10	1157,55*	1149,20	1157,55*	1196,89
90 *Th*	—	1399,74	1446,20	—	—	—
92 *U*	—	1486,98	1537,76	1507,82	1526,41	—

Tabelle X.

Schwächere Linien der *L*-Reihe bei *U* nach Messungen von Dauvillier.

	λ		λ
η	801	γ_5	632,3
β_6	787	γ_3	603
β_2'	754,1	γ_4	573,8
$\beta_4\,\beta_3''$	747	γ_6	597
β_7	733,5	γ_7	622
	736,7	γ_8	568,9

Tabelle XI.

Messungen der *M*-Reihe unter Verwendung verschiedener Kristalle von W. Stenström.

Element	α			β			γ		
	Gips	Kalkspat	Zucker	Gips	Kalkspat	Zucker	Gips	Kalkspat	Zucker
92 *U*	3901	**3901,4**	3906,6	3703	**3708,3**	3712,8	3470	**3471,4**	
90 *Th*	4119	**4129,15**		3920	**3933,3**		3654	**3656,5**	
83 *Bi*	5100	**5107,2**		4893	**4899,3**		4515	**4523,8**	
82 *Pb*	5276	**5275,1**		5063,5	**5064,8**		4653	**4663,7**	
81 *Tl*	5445	**5449,9**		5223	**5238,4**		4802		
79 *Au*	5819			5601			5115		
78 *Pt*	6028		6043,0	1812		5824,5	5311		5279,9
77 *Ir*	6245	Zucker		6029	Zucker				
76 *Os*	6477	2.Ordn.		6250	α_1 Ref.				
74 *W*	6973	6974,6	6979,5	6745	6752,7	6750,6			6090,5
73 *Ta*	7237			7011,5					
71 *Cp*	7818		7835,5	7587	7598,2				
70 *Ad*	8123		8136	7895	7902				
68 *Er*	8770			8561					
67 *Ho*	9123			8930					
66 *Dy*	9509			9313					

Tabelle XII.

Messungen der *M*-Reihe von Karcher.

Element	α_1	β_1	β_3	γ_1	γ_2	γ_3
78 *Pt*	6049	5831	5649	5329	4733	4623
79 *Au*	5848	5632	5446	5154	4530	4439
80 *Hg*	5649	5439	—	—	—	—
81 *Tl*	5468	5254	—	—	—	—
82 *Pb*	5290	5078	—	4675	4073	—
83 *Bi*	5124	4915	4604	4534	3932	3840

Tabelle XIII.

Absorptionsgrenzen der *K*-Reihe.

Element	de Broglie	Wagner	Siegbahn und Jönsson	Duane, Blake, Hu, Stenström, Fricke und Shimizu
25 *Mn*				1889,2
26 *Fe*		1740		1739,6
27 *Co*				1601,8
28 *Ni*		1485		1489,0
29 *Cu*	1388	1375		1378,5
30 *Zn*				1296,3
31 *Ga*				1190,2
32 *Ge*				1114,6
33 *As*				1043,5
34 *Se*	1003			979,0
35 *Br*	916	917		917,9
37 *Rb*	812			814,3
38 *Sr*	767			769,6
39 *S*				725,5
40 *Zr*	684			687,2
41 *Nb*	648			650,3
42 *Mo*	614			618,4
44 *Ru*				558,4
45 *Rh*				533,0
46 *Pd*	505	513		507,5
47 *Ag*	482	484		485,0
48 *Cd*	460	462	462,9	463,2
49 *In*				443,4
50 *Sn*	421	422	423,1	424,2
51 *Sb*	401	405		406,5
52 *Te*	385	383	387,7	389,6
53 *J*	369	369	371,5	373,7
55 *Cs*	340		343,6	344,4
56 *Ba*	327	331	330,6	330,7
57 *La*	313		318,6	318,8
58 *Ce*	300	298	306,4	306,8
59 *Pr*			294,6	
60 *Nd*		282	283,5	286,1
62 *Sa*			263,6	
63 *Eu*			254,3	
64 *Gd*			245,6	
65 *Tb*				239,8
66 *Dy*			229,4	230,8

Tabelle XIII (Fortsetzung).

Element	de Broglie	Wagner	Siegbahn und Jönsson	Duane, Blake, Hu, Stenström, Fricke und Shimizu
67 *Ho*			221,4	
69 *Tu*	208			
70 *Ad*	2015			
71 *Cp*	195			
74 *W*				178,2
76 *Os*				168,3
78 *Pt*	152		157,8	158,1
79 *Au*	149		152,4	153,4
80 *Hg*	146		147,9	149,0
81 *Tl*	142		142,7	144,9
82 *Pb*	138		138,5	141,0
83 *Bi*	133		134,6	137,1
90 *Th*			112,7	112,9
92 *U*			104,8	107,5

Tabelle XIV.

Absorptionsgrenzwellenlänge der *K*-Reihe bei niedrigen Elementen nach der photographischen Methode bestimmt von H. Fricke. Diese Grenzen besitzen im allgemeinen eine komplizierte Struktur. Die angegebenen Wellenlängen sind die Hauptsprünge.

Element		Element	
12 *Mg*	9511,2	19 *K*	3434,5
13 *Al*	7947,0	20 *Ca*	3063,3
15 *P*	5758,0	21 *Sc*	2751,7
16 *S*	5012,3	22 *Ti*	2493,7
17 *Cl*	4384,4	23 *Va*	2265,3
18 *A*	3865,7	24 *Cr*	2067,5

Tabelle XV.

Die Absorptionsgrenzen L_1, L_2, L_3 der L-Reihe nach der photographischen Methode bestimmt von G. Hertz (H), E. Wagner (W), de Broglie (B) und mit dem Ionisationsspektrometer gemessen von Duane und Patterson (DP).

Element	L_1	L_2	L_3	Autor
55 *Cs*	2459	2299	2157	H
56 *Ba*	2348	2194	2063	H
57 *La*	2250	2098	1971	H
58 *Ce*	2158	2007	1887	H
59 *Pr*	2071	1922	1808	H
60 *Nd*	1992	1842	1736	H
74 *W*	1215	1083	—	B
„	1213,6 ± 0,1	1072,6 ± 0,5	1024 ± 0,3	DP
78 *Pt*	1072	934	—	W
„	1069	930	—	B
„	1070,4 ± 0,3	932,1 ± 0,3	888,5 ± 0,9	DP
79 *Au*	1036	914	—	W
„	1038	898	858	B
„	1038,3 ± 0,3	899,3 ± 0,3	860,6 ± 0,8	DP
80 *H*	1006	—	—	B
„	1006,7 ± 0,5	870,0 ± 0,3	833,5 ± 0,9	DP
81 *Th*	974	840	—	B
„	977,6 ± 0,3	841,5 ± 0,3	805,5 ± 1,4	DP
82 *Pb*	945	811	—	B
„	949,7 ± 0,9	813,3 ± 0,3	780,3 ± 0,9	DP
83 *Bi*	921	786	753	B
„	921,6 ± 0,3	787,2 ± 0,3	753,2 ± 0,9	DP
88 *Ra*	802	668	—	B
90 *Th*	757	624	604	B
„	759,6 ± 0,3	628,6 ± 0,3	604,4 ± 0,7	DP
92 *U*	718	588	564	B
„	721,4 ± 0,3	591,8 ± 0,3	568,5 ± 0,7	DP

Tabelle XVI.

Absorptionsgrenzen der M-Reihe nach Messungen von Stenström (S) und Coster (C). Hier gilt dasselbe, was bei der Tabelle XIV gesagt wurde.

Element	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	Autor
83 *Bi*	4762	4569	3894	—	—	C
90 *Th*	3721	3552	3058	—	—	S
„	—	—	—	2571	2388	C
92 *U*	3491	3326	2873	—	—	S
„	—	—	—	2385	2228	C

§ 5. Elektronenemission bei Erregung mit Röntgenstrahlen.

Daß die Elemente beim Bestrahlen mit Röntgenstrahlen außer zwei Typen von sekundären Röntgenstrahlen — die charakteristische und die kontinuierliche — noch eine dritte Art von Strahlen, nämlich eine Elektronenstrahlung emittieren, war schon lange bekannt. Schon vor der Geburt der eigentlichen Röntgenspektroskopie wurde auch versucht, nähere Auskunft über diese Strahlungsgattung zu bekommen. So weit war man vor diesem Jahre gekommen, daß behauptet werden konnte, daß auch die Elektronenstrahlung ebenso wie die sekundären Röntgenstrahlungen von zweierlei Art sind: eine, die im Zusammenhang mit der charakteristischen Strahlung des Elementes stand, während die andere den Charakter der weißen Röntgenstrahlung hatte und von dem speziellen Atombau wesentlich unabhängig war. Durch eine schöne Untersuchung von de Broglie, die auf der dritten Solvay-Konferenz vorgelegt wurde, ist der Zusammenhang der charakteristischen Betastrahlung mit der erregenden Röntgenstrahlung sowie mit der charakteristischen Strahlung des erregten Atoms klargelegt worden, und zwar in dem Sinne, wie man nach der allgemeinen Auffassung des Strahlungsmechanismus nach Kossel auf der Bohrschen Grundlage erwarten sollte. De Broglie konnte nämlich unter Verwendung der von Rutherford für die magnetische Zerlegung der radioaktiven Bestrahlung benutzten Methodik zeigen, daß der bei Erregung mit einer monochromatischen Röntgenwelle (Frequenz ν) emittierte Betastrahl einen Energieinhalt E_1, E_2, E_3 besaß, der bestimmt war durch eine Gleichung:

$$h\nu - E_K = E_1,$$
$$h\nu - E_L = E_2,$$
$$h\nu - E_M = E_3,$$

wo E_K, E_L, E_M die Energietiefe des K-, L- und M-Niveaus bedeuten. Der Unterschied der drei bzw. fünf L- und M-Niveaus war wegen der kleinen Dispersion bei diesen Aufnahmen nicht zu unterscheiden.

Dies besagt uns einfach, daß die ausgeschleuderten Elektronen, welche in den magnetischen Spektra Linien (oder richtiger Kanten mit schnell abfallender Intensität) geben, aus dem K-, L- und M-Niveau stammen und beim Heben bis zur Oberfläche des Atoms soviel von ihrer absorbierten Energie $h\nu$ verlieren, als der Energietiefe des betreffenden Niveaus entspricht. Ein Elektron kann daher erst dann durch eine erregende Röntgenwelle zum Verlassen des Atoms gebracht werden, wenn der Energiewert $E = h\nu$ der Welle größer ist als die Energietiefe des zugehörigen Niveaus. Dies ist alles in Übereinstimmung

mit unseren früheren Vorstellungen, aber der direkte experimentelle Nachweis fehlte noch. Bei Verfeinerung der Meßtechnik wird man erwarten können, in dieser Weise durch direkte Energiestufenmessungen der Atome wertvolle Aufklärung zu erwerben. Auch besitzt man in dieser Meßmethode ein indirektes Verfahren zur Überbrückung des Zwischenraums zwischen Röntgenfrequenz und optischen Frequenzen, welche in Verbindung mit den direkten Wellenlängenmessungen in diesem Gebiet nach der Millikanschen Methode den lange erwünschten kontinuierlichen Übergang vermitteln könnte.

(Eingegangen 25. Juli 1921.)

Besprechungen.

P. Ludewig, Radioaktivität. (Sammlung Göschen, Bd. 317.) kl. 8°. 133 S. Mit 37 Abb. 2.10 M. + 100 Proz.

Das Büchlein gibt einem naturwissenschaftlich nicht ganz ungeschulten Leser einen vortrefflichen Überblick über den Problemkreis, der sich an die für die moderne Atomphysik so wichtige Erscheinung der Radioaktivität knüpft. Nach einem einleitenden Kapitel über den heutigen Stand der Atomistik (periodisches System der Elemente, Atommodell, Röntgenspektroskopie) berichtet der Verfasser in drei weiteren Abschnitten über den radioaktiven Zerfall und die dabei auftretenden mathematischen Gesetzmäßigkeiten, über die Eigenschaften der Strahlen und Zerfallsprodukte. Ein verhältnismäßig großer Raum wird der radioaktiven Meßtechnik gewidmet. Der Leser erhält hier einen Einblick in die zur Messung radioaktiver Wässer, zur Bestimmung des Emanationsgehalts der Luft und zur Eichung radioaktiver Präparate üblichen Methoden. Den Schluß bildet ein Kapitel über die Anwendung der radioaktiven Strahlen in der Medizin, das auch für physikalisch weniger interessierte Leser von hohem Interesse sein dürfte.

G. Mierdel.

M. Centnerszwer, Das Radium und die Radioaktivität. (Aus Natur und Geisteswelt. Bd. 405.) kl. 8°. 2. Auflage. 118 S. Mit 33 Fig. 2.80 M. + 120 Proz.

Das Bändchen wendet sich an einen größeren Leserkreis. Die Anordnung des Stoffes ist die bei derartigen populären Schriften übliche. In den ersten Kapiteln folgt die Darstellung der historischen Entwicklung unserer Kenntnisse der radioaktiven Erscheinungen und gibt einen reizvollen Überblick über die sich um die Namen der Curies gruppierenden systematischen Forschungen, durch einige recht hübsche Bilder illustriert. Bemerkenswert ist weiter das Schlußkapitel über „Anwendungen der Radiologie“, in dem u. a. auch der Zusammenhang des Radiums mit der Erdgeschichte erörtert wird. Weniger gelungen ist der Abschnitt über den Bau der Atome. Hier würdigt der Verfasser zwar das Thomsonsche Modell einer flüchtigen Beschreibung, übergeht dagegen gänzlich das Bohrsche Atommodell, das heute doch wohl auch in einer populären Schrift zu finden sein sollte!

G. Mierdel.

Cl. Schäfer, Einführung in die theoretische Physik. Zweiter Band, Teil 1. (Theorie der Wärme, Molekular-kinetische Theorie der Materie.)

8°. 562 S. Mit 71 Fig. im Text. Vereinigung wiss. Verleger, Berlin. 1921. Geh. 75.— M., geb. 85.— M.

Der vorliegende Teil des zweiten Bandes dieses großangelegten Lehrbuches der theoretischen Physik scheint mir in besonderem Maße eine empfindliche Lücke der sonst so reichhaltigen Lehrbuchliteratur auszufüllen. Denn er gibt eine Darstellung der Thermodynamik (nebst Theorie der Wärmeleitung) und der statistischen Physik (mit Einschluß einer Einführung in die Quantentheorie), wie sie namentlich bezügl. der reinen Thermodynamik bisher noch nicht zur Verfügung stand und namentlich als Hilfsmittel für den Dozenten längst dringendes Bedürfnis war. In besonders klarer und niemals zu schwieriger Form bauen sich die Entwicklungen auf, konkrete Beispiele erläutern stets die abstrakten Überlegungen und einheitlich angewandte Bezeichnungen erleichtern die Übersicht über das reiche Formelnmaterial. Ob an manchen Stellen eine etwas andere Darstellung vorzuziehen gewesen wäre, ist lediglich Frage des persönlichen Geschmacks und beeinträchtigt nicht die Güte des Gebotenen. So z. B. ist es fraglich, ob die typisch thermodynamische Denkweise, die mit geometrischen Bildern (ψ-Fläche usw.) arbeitet, nicht neben der hier bevorzugten mehr analytischen und vielfach an die Methoden der analytischen Mechanik erinnernden zur Unterstützung der Anschauung als ein wertvolles Hilfsmittel hätte herangezogen werden sollen. Auf jeden Fall aber wird man den Abschluß des verdienstvollen Werkes ungeduldig erwarten und es dann auch als Handbuch dauernd benutzen. R. Seeliger.

W. Gerlach, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie. (Sammlung Vieweg Nr. 58.) 8°. 139 S. Mit 43 Fig. im Text. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1921. 12.— M. + T.-Z.

Man wird es allseitig dankbar begrüßen, daß der Verf. hier mit Sorgfalt und großem Fleiß die experimentelle Literatur zur Quantentheorie der Atome zusammengestellt und damit eine erwünschte und notwendige Ergänzung zu Sommerfelds Buch geschaffen hat. Nach einer kurzen Einleitung werden in Kap. II die Resonanz- und Ionisierungsenergie im allgemeinen, in Kap. III das experimentelle Material darüber im einzelnen besprochen. Kap. IV enthält das kontinuierliche Röntgenspektrum, Kap. V die Absorptions- und Anregungsgrenzen. Die beiden letzten Kapitel VI und VII beschäftigen sich mit dem lichtelektrischen Effekt und der Quantentheorie der photochemischen Vorgänge. Die Literatur, wo nötig mit Angabe des Inhalts durch Stichworte, ist jeweils am Ende jedes Kapitels zusammengestellt. Die Darstellung ist von dem Standpunkt der strengen Quantentheorie aus durchaus vollständig, in der Form sehr übersichtlich und klar und gibt ein imponierendes Bild der Arbeit, die hier in der kurzen Zeit weniger Jahre geleistet wurde. Von einigen Druckfehlern abgesehen sind nur Kleinigkeiten zu bemerken, so z. B. ist auf S. 9 unter c) auch die Auffassung möglich, daß das stoßende Elektron mit der dort genannten Energiedifferenz weiter fliegt; an manchen Stellen hätte das vorzügliche Buch durch ein kurzes Eingehen auf noch dunkle Punkte (z. B. Absorption der Elektronen, Fragen der Ausbeute von Ionisation und Leuchtanregung, Stoß von Ionen und neutralen Gasteilchen) noch gewonnen. R. Seeliger.

G. Mie, Die Einsteinsche Gravitationstheorie. (Versuch einer allgemeinverständlichen Darstellung der Theorie.) 8°. 67 S. Mit 5 Fig. im Text. Leipzig, S. Hirzel. 1921. Geh. 10.50 M.

Die Ausführungen Mies erheben sich so sehr über die bisherigen Versuche einer populären Darstellung der allg. Relativitätstheorie, daß man dem Vefr. gern in der Meinung zustimmen wird, die Vermehrung der „sicherlich übertrieben reichhaltigen Literatur über die Einsteinsche Theorie" durch dies Schriftchen sei nicht ohne Nutzen. Vornehmheit und Sachlichkeit ist hier verbunden mit Originalität und Tiefe der Auffassung, vor allem aber mit wirklich physikalischem Empfinden und Denken und macht die Lektüre zu einem anregenden Genuß, gleichviel, ob der Leser nun stets der Meinung des Verf. zustimmt oder nicht. Nach einer sehr übersichtlichen Entwicklung der bekannten den Raum und die Zeit betreffenden Grundlagen werden Äther, Materie und Schwerkraft besprochen im engen Anschluß an die Theorie der Materie des Verf., woran sich die höchst reizvolle Darstellung der eigentl. Gravitationstheorie und der allgemeinen Fassung der Relativitätstheorie anschließt. Das Ganze ist eine Apotheose des Äthers, nicht jenes unglücklichen Zwittergebildes zwischen einem Fluidum von äußerster Verdünntheit und einem elastischen Festkörper, sondern eines gewissermaßen vergeistigten Äthers, der die Einheit in allen Dingen repräsentiert. Der Verf. sucht der extremen Atomphysik gegenüber wieder einer Ätherphysik zu Recht zu verhelfen, und zwar in einer Form, die nicht nur rein physikalisch, sondern auch erkenntnistheoretisch gewertet, und ich möchte fast sagen ästhetisch nachempfunden sein will.

R. Seeliger.

Ernst Abbe-Gedächtnis-Preis

Die Carl-Zeiss-Stiftung in Jena hat gelegentlich der Deutschen Mathematiker- und Physiker-Tagung in Jena (September 1921) die Stiftung eines

Ernst Abbe-Gedächtnis-Preises zur Förderung der mathematischen und physikalischen Wissenschaften und deren Anwendungsgebiete

bekannt gegeben. Es sollen alle zwei Jahre die Zinsen von 100000 Mark für hervorragende Leistungen in den oben genannten Gebieten nach den Vorschlägen von Fachausschüssen verliehen werden. Diese fällige Summe kann jedoch in jedem einzelnen Falle durch besonderen Beschluß der Carl Zeiss-Stiftung erhöht werden, da die Bestimmung getroffen ist, daß auch das Kapital selber im Laufe der Jahre aufgebraucht werden kann. Dem Preise soll eine

Ernst Abbe-Gedächtnis-Medaille

beigegeben werden, die auf der einen Seite das Bildnis Abbes, des Begründers der Carl Zeiss-Stiftung, zeigt, auf der anderen Seite das Verdienst des Empfängers mitteilt.

Zur Ausführung sind folgende Fachausschüsse gebildet worden:

a) für Mathematik:
Fricke (Braunschweig)
Koebe (Jena),
Weyl (Zürich)*).

b) für Physik:
Lenard (Heidelberg),
Sommerfeld (München),
M. Wien (Jena).

c) für angewandte Mathematik und Physik:
Hecker (Jena),
Prandtl (Göttingen),
Zenneck (München).

Die erstmalige Verleihung des Preises soll für Mathematik Ende des Jahres 1924, für Physik 1926, für angewandte Mathematik und Physik 1928 erfolgen. Die einzelne Preissumme wird 10000 Mark betragen, kann aber nach oben Gesagtem unter Umständen auch erhöht werden. Bei der Entscheidung des Preisgerichts sollen nicht nur solche Arbeiten, die erst nach dieser Bekanntmachung erscheinen, sondern auch frühere Arbeiten in Betracht gezogen werden. Besondere Bewerbung ist nicht erforderlich.

*) Die Zustimmung von Herrn Weyl, der sich z. Z. in Spanien aufhält, steht noch aus.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

18. Band. Jahr 1921. Heft 4.

Über Zentren und räumliche Verteilung der Lichtemission der Metalle, besonders im elektrischen Bogen[1]).

Von **A. Hörnle.**

(Mit 1 Figur.)

Inhaltsübersicht.

Das Vorliegende bietet eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Kenntnis des in der Überschrift genannten Gegenstandes (Abschnitte 5 und 6) mit Erweiterung der letzteren durch eigene Beobachtungen. Diese umfassen eine Untersuchung der räumlichen Verteilung des ultravioletten Teiles der Lichtemission des elektrischen Metallbogens (Abschnitt 1), eine eingehende Untersuchung des Quecksilberlichtbogens im Vakuum (Abschnitt 2), ferner unmittelbare Vergleiche der räumlichen Verteilungen der Lichtemission bei verschiedenen Elementen (Abschnitt 3), endlich eine Untersuchung der Temperaturverhältnisse im elektrischen Bogen (Abschnitt 4).

Vorweg kann bemerkt werden, daß die schichtweise Verteilung der Lichtemission des elektrischen Bogens in Luft nach Hohlflammen, wie von Herrn Lenard zuerst schon 1903 festgestellt, durchweg bei allen Elementen, auch im ultravioletten Teil des Spektrums zu bestätigen war.

Der Quecksilberlichtbogen im Vakuum zeigte keine Hohlflammen und die räumliche Verteilung nicht in so ausgeprägter Weise wie der Bogen in Luft. Jedoch ist auch hier diejenige Emission, welche dem elektrisch neutralen Atom zuzuschreiben ist, in dem äußersten (kältesten) Teil vorwiegend (Linie 254), wie im Bogen in Luft und in der Bunsenflamme, welcher der Vakuumbogen in bezug auf Lichtemissionsverteilung überhaupt ähnlich ist. Im Anschluß an Messungen der Herren Küch und Retschinsky konnte bestätigt werden, daß die Linien ein gruppenweise gleiches Anwachsen ihrer Intensität mit steigender Belastung der

1) Mit Kürzungen neu bearbeitet nach der Heidelberger Diss. „Über den elektrischen Bogen, Zentren und räumliche Verteilung der Lichtemission" (9. Januar 1920).

Lampe zeigen, wobei sich das besondere Resultat ergibt, daß die Linie 254, welche wir elektrisch neutralen Atomen zuschreiben, ein von allen übrigen Linien, die positiven Atomen zuzuschreiben sind, abweichendes Verhalten bezüglich des Intensitätsanstiegs mit zunehmender Belastung sowohl als auch der räumlichen Intensitätsverteilung aufweist.

Neu untersucht wurden im Ultraviolett: Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Barium, Kupfer, Zink, Aluminium, Magnesium, Quecksilber. Die Linien dieser Metalle, dazu noch die sichtbaren Linien auch des Cäsiums und Strontiums aus der Arbeit von Herrn Kramsztyk, wurden auf Grund unserer Beobachtungen nach Gruppen gleicher räumlicher Verteilung geordnet, so daß jetzt nicht nur die verschiedenen Serien eines und desselben Metalls, sondern auch die Serien verschiedener Metalle in bezug auf die räumliche Verteilung ihrer Emission im Bogen (und Funken) miteinander vergleichbar sind. Das von Herrn Lenard vorgeschlagene Einteilungsprinzip der Serien nach ihrer räumlichen Verteilung im Bogen und Funken, und damit auch nach der elektrischen Ladung ihrer Emissionszentren, wird dadurch allgemein durchführbar, und wir geben ausführliche Zusammenstellungen für die bekannten Linien der untersuchten Elemente (Abschnitt 5). Diese Serieneinteilung stimmt — wie bereits Herr Kramsztyk hervorgehoben hat — in vielen Fällen, aber nicht überall, mit der gebräuchlichen Einteilung überein.

Im Spektrum des Kupfers wurden drei neue Linien gefunden [2].

Was die Temperatur des Bogens anlangt, so konnte gezeigt werden, daß dieselbe von der Natur des eingeführten Metalls abhängig ist, derart, daß mit zunehmender Emissivität seiner Atome die Temperatur des Bogens abnimmt. Diese Eigentümlichkeit wird durch die mit der Emissivität des Metalls zunehmende Leitfähigkeit des Bogens erklärt.

Weiter zeigte die Untersuchung der Temperaturverhältnisse des Bogens, daß das von Herrn Lenard gegebene, im Vorliegenden durchgeführte Prinzip der Serieneinteilung als eine Einteilung nach der zur Emission erforderlichen Temperatur anzusehen ist. Hauptserie in diesem Sinne ist diejenige Serie, zu deren Emission die niedrigste Temperatur genügt; erste, zweite ... Nebenserie sind der Reihe nach diejenigen Serien, zu deren Emission höhere und höhere Temperaturen erforderlich sind.

Das genannte Serieneinteilungsprinzip gewinnt durch die Zurückführung auf die Temperatur als maßgebenden Umstand wohl wesentlich

---

2) S. auch neue *Na*- und *Al*-Linien in den Tab. II und V.

an Bedeutung. Außerdem wird dabei die von Herrn Lenard angenommene elektrische Beschaffenheit der Emissionszentren der Serien unmittelbar verständlich; denn die bei niedriger Temperatur elektrisch neutralen Atome verlieren bei steigender Temperatur in zunehmendem Maße Elektronen, was durch die bei Temperaturerhöhung eintretende und dann zunehmende Leitfähigkeit des Dampfes unmittelbar angezeigt wird.

Um die elektrischen Zustände der Emissionszentren möglichst einwandfrei zu deuten, wurden sämtliche vorhandenen Beobachtungstatsachen und Theorien bzw. Hypothesen betreffend die Natur der Emissionszentren der verschiedenen Spektralserien der Metalle, speziell der Alkalien, miteinander verglichen (Abschnitt 6). Dabei zeigte sich, daß sämtliche Beobachtungstatsachen in widerspruchsfreier Weise nach der Auffassung Herrn Lenards von der Natur der Emissionszentren — nämlich Hauptserie neutral, Nebenserien positiv — sich deuten lassen, während man gegenüber mancher Kenntnis von Flammen und Bogen auf Schwierigkeiten stößt, wenn man eine andere Deutung durchführen will. Man wird daher diese Deutung wohl auch bei Überlegung der Atommodelle mehr berücksichtigen müssen, als es bisher geschehen ist.

1. Metallbogen in Luft; Untersuchung der räumlichen Verteilung der Lichtemission des Bogens im Ultraviolett[3]).

Für die in Anlehnung an die Herren Lenard und Kramsztyk mittels der objektivspektroskopischen Methode ausgeführten Untersuchungen des Bogens an freier Luft dient eine Bogenlampe mit Handregulierung. Der Bogen brennt immer senkrecht. Die negative Elektrode, welche stets oben ist, ist durchweg eine Homogenkohle von

3) Literatur hierzu: P. Lenard, Ann. d. Phys. 11, 636, 1903 (Entdeckung der räumlichen Verteilung der Lichtemission der Metalldämpfe der Alkalien im elektrischen Bogen und Anwendung auf die Serieneinteilung der Spektrallinien; S. Puccianti, Nuovo Cimento 14, 14, 1907; Phys. Zeitschr. 8, 463, 1907; N. C. 19, 397, 1910 (Bestätigung der Lenardschen Ergebnisse); I. Kramsztyk, Diss. Heidelberg 1914. Ann. d. Phys. 48, 375, 1915 (Ausdehnung auf Nichtalkalien und Funken). Die Herren Kayser, Li Fo Ki, Öllers, Oldenberg haben mittels Beobachtungen, die schon wiederholt als unzulänglich nachgewiesen worden sind, unberechtigte Zweifel und Verwirrung in die durch die vorgenannten Arbeiten sowie von neuem durch das Vorliegende gut gesicherten Ergebnisse gebracht. (Näheres vgl. Diss., Abschn IIa und V, sowie Kramsztyk a. a. O.) Ein neueres Handbuch der Radiologie schließt sich bedauerlicherweise aus Unkenntnis von Literatur und Tatsachen dieser Verwirrung an.

11 mm Durchmesser. Als positive Elektroden dienen entweder Dochtkohlen von 16 mm Durchmesser, deren Docht ausgebohrt und die Bohrung mit dem zu untersuchenden Metallsalze gefüllt ist; oder es werden, wo dies möglich ist, auch Metallstangen verwendet, die, in einer Kühlvorrichtung steckend, während des Betriebes mit fließendem Wasser gekühlt werden. Zur Erzeugung der spektralen Flammenbilder dienten, entsprechend der Ausdehnung der Untersuchung ins Ultraviolett, Systeme aus Quarz und Steinsalz. Die Sichtbarmachung der ultravioletten Bilder erfolgte durch Auffangung auf Platinbariumcyanürschirmen oder Uranglasscheiben. (Einzelheiten s. Diss.).

Die unmittelbaren experimentellen Ergebnisse des großen Beobachtungsmaterials an 10 Metallen lassen sich in den einen Satz zusammenfassen, daß die Resultate der Herren Lenard und Kramsztyk prinzipiell bestätigt und im einzelnen wesentlich erweitert werden. Diese Ergebnisse werden im folgenden als Grundlagen für die Allgemeingruppierung der Spektrallinien in besonderer Form zusammengestellt und verwertet. (Abschnitt 3 und 5.) Den *Hg*-Bogen in Luft betreffend vgl. außerdem den Schluß des folgenden Abschnitts.

2. Quecksilberbogen im Vakuum.

Bei den Messungen am *Hg*-Bogen im Vakuum diente als Lichtquelle neben einer Quarzglaslampe für 220 Volt und 3,5 Weber[3a]) Dauerstrom normalen Typs der Firma Heräus eine für die Untersuchung speziell angefertigte Lampe mit bauchigem Leuchtrohr, ebenfalls für 220 Volt von 15 cm Gesamtlänge und 4 cm größtem Durchmesser auf einem mittleren zylindrischen Teil von etwa 5 cm Länge. Verwendet wurde der Strom einer Akkumulatorenbatterie. Im Stromkreis befand sich ein regulierbarer Widerstand und ein Webermeter. Die Zuleitungsdrähte zu den Elektroden der Lampe waren mit einem Voltmeter verbunden.

Bei der ersten Lampe wurden die ganzen Spektralbilder auf dem Schirm aufgefangen, bei der bauchigen Lampe dagegen nur die Bilder eines unter 45^0 gegen die Lampenachse schräg gestellten, 2 mm breiten Schlitzes. Die in jedem Falle erhaltenen Bilder wurden durch Vergleich mit einer unmittelbar an die zu messende Spektrallinie herangebrachten, von hinten beleuchteten, durchscheinenden Fläche von

3a) 1 Weber = 1 Ampère (Verdeutschung zur Gutmachung des 1881 an W. Weber getanen Unrechts; vgl. Elektrotechn. Zeitschr. 1919, Heft 10, 5. Tätigkeitsber. d. Rad. Inst.).

gleicher Färbung ausphotometriert. Die für Helligkeitsgleichheit geltende Stromstärke der auf die Vergleichsfläche wirkenden Beleuchtungslampe diente hierbei als vorläufiges Helligkeitsmaß, dessen wirkliche Bedeutung durch eine besondere Eichung mittels einer Reihe von Netzen bekannter Durchlässigkeit festgestellt wurde (Einzelheiten s. Diss.) Die Beobachtungen und Resultate sind im folgenden zusammengestellt:

Beobachtet wurden folgende Linien:

λ				λ			
$\lambda = 365\ \mu\mu$	I N I,	$n = 3$ [4])		$\lambda = 280\ \mu\mu$	I N I,	$n = 5$	
334 „	II N I,	$n = 4$		275 „	II N III,	$n = 4$	
313 „	I N II,	$n = 3$		270 „	I N I,	$n = 6$	
302 „	I N I,	$n = 4$		265 „	I N II,	$n = 4$	
297 „	I N III,	$n = 3$		254 „	I N III,	$n = 4$	
289 „	II N II,	$n = 4$		248 „	I N II,	$n = 5$	

Auffallend ist beim Vakuumbogen, daß sich hier keine Hohlflammen zeigen. Vielmehr ist bei sämtlichen Bogenbildern das Maximum der Intensität in der Achse.

Steigert man die Belastung, d. h. die Temperatur des Bogens, so nimmt die Intensität der Linien zu, wobei sich gleichzeitig der Bogen gegen die Achse des Leuchtrohrs zusammenschnürt. Es ist jedoch weiterhin auffällig, daß die auch bei geringsten Belastungen schon sehr helle Linie 254 bei stärksten Belastungen weniger hell erscheint als die daneben liegende 265 [5]), die anfänglich wegen Lichtschwäche kaum sichtbar war. Der Betrag der Helligkeitszunahme muß also bei 254 ein anderer sein als bei 265 und den übrigen, die ein ähnliches Verhalten zeigen wie 265.

Diese Besonderheiten der Linie 254 lassen es als durchaus unwahrscheinlich erscheinen, daß diese Linie einen gemeinsamen Ursprung mit den anderen Linien der ersten Nebenserie hat [6]), wie wir die Serienzugehörigkeit auffassen müssen. Herr **Stark** findet die Linie in Ab-

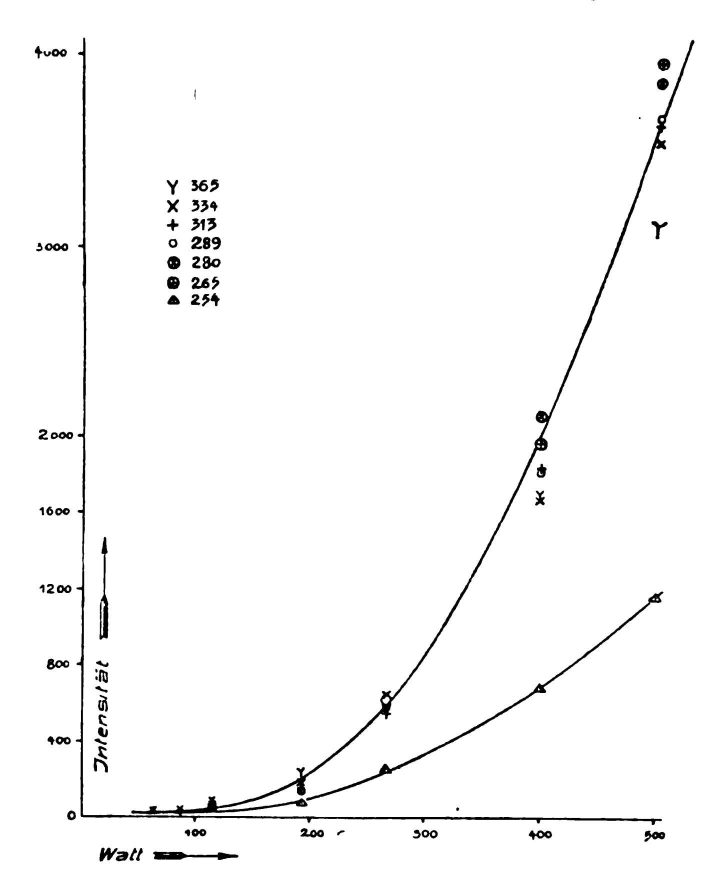
---

4) Serienbezeichnung nach **Kayser**, Handb. d. Spektrosk. V.

5) Man vergleiche auch **Eder** und **Valenta**, Atlas typ. Spektren. Hier ist auf dem Gitterspektrogramm 254 viel schwächer als 265, auf dem Quarzspektrogramm dagegen 254 sehr hell und 265 gar nicht sichtbar.

6) Sie ist in **Kayser**, Handb. d. Spektrosk Bd. 5, der ersten Nebenserie zugewiesen; Herr **Paschen** (Ann. d. Phys. **35**, 860, 1911) sucht sie in einer Kombinationsserie unterzubringen, was von Herrn **Stark** (Ann. d. Phys. **39**, 1612, 1912) als nicht angängig erwiesen wird und neuerdings auch von Herrn R. **Seeliger**, Ann. d. Phys. **59**, 569, 1919; u. Zeitschr. f. Phys. **2**, 410, 1920.

sorption durch kalten Quecksilberdampf und schreibt ihr aus diesem Grunde neutrale Emissionszentren zu. Nehmen wir dies auch an, so läßt sich der schwächere Anstieg der Linie 254 gegenüber den Serienlinien zwanglos damit erklären, daß der Anteil der positiven Atome



an der Gesamtzahl der emittierenden Atome bei wachsender Temperatur zunimmt.

Die Figur veranschaulicht den Gang der Intensitäten der Linien mit wachsender Wattbelastung der Lampe normalen Typs. Die Abszissen sind hierbei die Wattzahlen, die Ordinaten die zugehörigen reduzierten Intensitäten.

Man ersieht, daß die Serienlinien alle etwa denselben Anstieg zeigen, während der Anstieg der Linie 254 ganz erheblich langsamer

erfolgt. Das Resultat kann, soweit es sich um die Serienlinien handelt, mit demjenigen der Herren Küch und Retschinsky[7]) in Einklang gebracht werden; sie fanden, daß die Serienlinien des sichtbaren Spektrums einen unter sich gleichen Anstieg der Helligkeit zeigen, während daneben noch 2 Gruppen von Außerserienlinien einen stärkeren Anstieg haben. Wenn nun auch der Anstieg der Serienlinien nach meiner Messung und derjenigen der Herren Küch und Retschinsky nicht genau zusammenfällt, so haben wir trotzdem keinen Grund, zu bezweifeln, daß in beiden Fällen die Anstiege der Serienlinien identisch sind, denn man muß bedenken, daß in den beiden Fällen nicht dasselbe gemessen wurde; nämlich dort Linienhelligkeit, d. h. eine von der gesamten leuchtenden Fläche der Lampe hervorgerufene Beleuchtungsstärke, bei uns die Flächenhelligkeit bestimmter Ausschnitte der Lichtquelle. Ein weiterer Grund ist der, daß nicht dieselbe Lampe benutzt wurde; denn wie späterhin noch gezeigt wird, sind für den Intensitätsanstieg die Abmessungen der Lampe mitbestimmend. Zu den drei Gruppen von Linien, wie sie nach ihrem Intensitätsanstieg von den Herren Küch und Retschinsky gefunden wurden, würde nun nach unseren Untersuchungen noch eine vierte treten, mit noch schwächerem Anstieg als die Serienlinien; sie ist durch die Linie 254 vertreten.

Da die Linie 254 sich immer breiter zeigte als alle anderen Linien, so war wohl mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch andere Linien ein ähnliches Verhalten zeigen, ja daß man sogar Flammen erhält, wie im gewöhnlichen Bogen in Luft, sofern man ihnen nur genügend Raum zur Entwicklung schafft. Zu diesem Zweck wurde die Lampe mit dem bauchigen Leuchtrohr hergestellt, und damit wurden nun die nachfolgenden Messungen und Beobachtungen ausgeführt. Die Intensitäts- und Größenverhältnisse waren jedoch in dem bauchigen Rohr genau dieselben wie die schon besprochenen der Lampe normalen Typs. Bei niedrigster Belastung zeigten sich, den ganzen Rohrquerschnitt füllend, nur die Linien 365, 313, 302, 297 und 254. Mit zunehmender Belastung erscheinen auch die anderen Linien, und alle Bilder schnüren sich mehr und mehr ein, wobei 254 immer am breitesten bleibt und auch bis an den Rand eine merkliche Intensität behält, wogegen die Randhelligkeiten bei allen übrigen Linien äußerst minimal, meistens sogar gar nicht meßbar sind. Während bei höheren Belastungen der leuchtende Faden bei allen Linien mit großer Schärfe plötzlich einsetzt, herrschen bei 254 allmähliche Übergänge vor.

---

7) Küch und Retschinsky, Ann. d. Phys. **20**, 563, 1906.

Verfolgt man auch hier die Anstiege der Maximalintensitäten, so ergeben sich wieder die beiden Gruppen: Serienlinien und Linie 254, wobei aber die beiden Anstiegskurven hier weit schwächer divergieren als beim Leuchtrohr normalen Typs, d. h. der Anteil der Linie 254 an der Gesamtstrahlung ist beim bauchigen Leuchtrohr dauernd größer als beim engen.

Nach Messungen der Herren Küch und Retschinsky[8]) wächst die Temperatur des Quecksilberbogens mit zunehmender Spannung bei festgehaltenen Wattzahlen. Trägt man nun aus den Messungen an der gewöhnlichen Lampe und aus denjenigen der bauchigen Lampe für die verschiedenen Wattzahlen als Abszissen, die zugehörigen Voltzahlen als Ordinaten an und verbindet die entsprechenden Punkte durch Kurvenzüge, so zeigt sich, daß die Voltzahlen bei der bauchigen Lampe niedriger verlaufen, als beim engen Rohr der gewöhnlichen Lampe. Hinzu kommt noch, daß der Energieumsatz bei der weiten Lampe sich auf ein größeres Dampfvolumen verteilt. Bei einer und derselben Belastung beider Lampen muß also im engen Rohr die Temperatur erheblich höher sein als im weiten Rohr. Nehmen wir nun an, daß die Linie 254 neutrale Emissionszentren hat, so hat man darin die zwanglose Erklärung dafür, daß der Anteil der Linie 254 an der Gesamtstrahlung in der bauchigen Lampe erheblich größer ist als in der normalen; denn in der ersteren, wo die Temperatur niedrig ist, vermag sich die Linie 254 relativ stark zu entwickeln, während bei der letzteren, wo man es mit höheren Temperaturen zu tun hat, die Nebenserienlinien sehr viel stärker entwickelt werden können.

Auch die Intensitätsverteilungen weisen auf die Temperaturabhängigkeit hin. Gegen den Rand zu, also in Gebieten von niedriger Temperatur, besitzt nur die Linie 254 eine beträchtliche Intensität, während die übrigen Linien hier nur außerordentlich schwach vertreten sind.

Dieses besondere Verhalten der Linie 254, sowohl was Temperaturanstieg als Emissionsräume betrifft, zwingt notwendigerweise zu der Annahme, daß man es hier mit andersgearteten Emissionszentren als bei den übrigen Linien zu tun hat, und zwar nach allem Angeführten und im Einklang mit Herrn Starks Schluß, mit neutralen *Hg*-Atomen im Gegensatz zu positiv geladenen Atomen bei den übrigen Linien.

Was die Temperatur des *Hg*-Vakuumbogens absolut genommen betrifft, so können wir hierüber folgenden Schluß ziehen: Nach den

8) Küch und Retschinsky, Ann. d. Phys. **22**, 595, 1907.

Herren Küch und Retschinsky haben wir im *Hg*-Vakuumbogen Temperaturstrahlung[9]) wie in der Bunsenflamme. Die letztere, deren Temperatur etwa 1800° C beträgt[10]), emittiert nur die Linie 254 und keine einzige Linie der Nebenserien. Es ist also bei 1800° C die Energie der Quecksilberatome noch nicht groß genug, als daß sie auf Grund ihrer Wärmebewegung Träger erzeugen und damit die Nebenserien emittieren könnten. Wir müssen demnach für den Bogen, da er auch bei den niedrigsten Belastungen die Nebenserien emittiert, für diese niedrigsten Belastungen eine höhere Temperatur annehmen als für die Bunsenflamme.

Als Beweisstücke für die Temperaturstrahlung des *Hg*-Vakuumbogens mögen auch die folgenden Überlegungen und Beobachtungen gelten.

1. Der Bogen brennt schon bei einer Elektrodenspannung von 20 Volt; davon werden nun an der Kathode und Anode mindestens 10 Volt verbraucht, da ja der Kathodenfall des Bogens gleich der Trägerbildungsspannung (für $Hg = 5$ Volt) und der Anodenfall immer etwas größer als der Kathodenfall ist. Es würde also für die positive Säule von 10 cm Länge weniger als 10 Volt übrig bleiben, die aber bei einer Trägerbildungsspannung von 5 Volt unmöglich ausreichen würden, die ganze Länge der Säule gleichmäßig zum Leuchten zu erregen, wodurch wir zur Annahme geführt werden, daß die Leitfähigkeit der *Hg*-Dampfatome eine Folge ihrer Emissivität durch die Wärmebewegung ist und nicht etwa durch schnell bewegte, freie Elektronen bewirkt wird. Danach wird auch die Lichtemission als reine Folge der Temperatur wahrscheinlich.

2. Die Zeit des Einbrennens ist stark abhängig von den Ausmaßen der Lampe und von der Belastung. Sie schwankt bei weitem Leuchtrohr zwischen einer halben Stunde bei den niedrigsten Belastungen und wenigen Minuten bei hohen Belastungen. Es handelt sich hier zweifellos um einen Wärmeaustausch mit der Umgebung, denn die Spannung wird unruhig schwankend, wenn die Lampe einem unbestimmten Luftzug ausgesetzt wird. Bekanntlich steigt auch die Spannung rasch mit der Temperatur der die Lampe umgebenden Luft. Steigert man nun von Minute zu Minute die Belastung der Lampe und mißt unmittelbar nach dem Ausschalten von Widerstand, also vor dem Eintritt der Konstanz der Stromverhältnisse, die Intensität einer Linie und liest die zugehörigen Volt- und Weberwerte ab, geht alsdann auf dieselbe Weise

9) Küch und Retschinsky, Ann. d. Phys. **22**, 852, 1907.
10) H. Kohn, Diss. Breslau 1913, Ann. d. Phys. **44**, 749, 1914.

messend zu geringeren Belastungen über, so zeigt sich der Helligkeitsabstieg der Linie weniger steil als der Anstieg. Die Erklärung hierfür ist unter unserer Annahme der Temperaturstrahlung einfach die, daß die Energie, welche beim Anstieg für die Temperaturerhöhung der Lampe aufgewandt werden muß, für die Strahlung verloren geht, während beim Abstieg umgekehrt der leuchtende Dampf vom Leuchtrohr Wärmeenergie übernimmt, die er in Strahlung umsetzt. Man hat also beim Anstieg eine zu geringe Intensität der Strahlung gemessen, beim Abstieg dagegen eine zu große.

Nach den Messungen der Herren Küch und Retschinsky wächst die Temperatur des *Hg*-Vakuumbogens stark mit der Spannung. Umgekehrt läßt sich nach unseren Versuchen durch die Erwärmung des Leuchtrohres die Spannung beliebig steigern, und der Bogen schnürt sich hierbei genau in derselben Weise zusammen, wie er es auch bei der mit der Steigerung der Belastung zusammenhängenden Temperaturerhöhung tut. Daraus müssen wir folgern, daß der Widerstand des Dampfes mit der Temperatur wächst. Wir dürfen jedoch auf den Bogen nicht die Verhältnisse des festen metallischen Leiters übertragen, bei dem ja auch das Leitvermögen mit wachsender Temperatur abnimmt; denn die Emissivität und damit das Leitvermögen des Dampfes ist ja mit der Temperatur wachsend. Wir müssen deshalb den mit der Temperatur zunehmenden Druck des Dampfes für die Abnahme der Leitfähigkeit verantwortlich machen[11]).

Bei geringen Drucken, wo die freie Weglänge noch groß ist, können wir die Temperatur des Dampfes im ganzen Rohrquerschnitt als einigermaßen homogen annehmen, während mit zunehmendem Druck und damit abnehmender freier Weglänge ein starkes Temperaturgefälle von der Achse gegen die Wände zu eintreten muß. Dies kann durch die Messungen der Herren Küch und Retschinsky[12]) als bestätigt gelten, wo bei niedriger Belastung das axiale und die seitlichen Thermoelemente Temperaturen anzeigten, die weniger als 10 Proz. voneinander verschieden sind, während bei höheren Belastungen diese Temperaturen weit auseinandergehen. Nimmt man noch hinzu, daß bei den mit den höheren Temperaturen verknüpften größeren Spannungen eine Sammlung der Elektronen und Träger im axialen Faden statt-

---

11) Was auch nach den Verhältnissen im Entladungsrohr naheliegend ist. Vgl. J. Stark, Ann. d. Phys. 12, 673, 1903; J. Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff, Ann. d. Phys. 18, 213, 1905; J. Stark, dieses Jahrbuch 13, 422, 1916; P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstr. S. 151.

12) l. c. (Note 9). Die Temperaturwerte sind hier nur als Relativ- nicht als Absolutwerte angesehen.

findet, so ist es verständlich, weshalb bei niedriger Belastung die Nebenserien im ganzen Rohrquerschnitt zu finden sind, bei höheren Belastungen dagegen so gut wie ausschließlich nur im axialen Faden, während die Linie 254 mit neutralen Emissionszentren auch in den äußeren, wahrscheinlich nicht stromleitenden Schichten emittiert wird.

Allgemein genommen bietet der Quecksilberbogen im Vakuum ein anderes Bild dar als der Bogen in Luft. Das Hauptcharakteristikum des ersteren ist, daß sich keine Flammen und keine Schichtungen nach Art der Hohlflammen des Bogens in Luft zeigen, sondern der Vakuumbogen bildet ein nahezu gleichmäßig breites Band von Elektrode zu Elektrode, und die Intensität aller Linien ist am größten in der Achse des Bandes. Die Emissionsverteilung des Vakuumbogens ist also mehr ähnlich der der Bunsenflamme, insofern als in beiden Fällen keine so scharfe Trennung der Emissionsräume statthat wie beim Bogen in Luft. Nun haben wir, wie bekannt ist, bei der Bunsenflamme reine Temperaturstrahlung[10]; die chemischen Vorgänge erregen also nicht direkt die Lichtemission, sondern sie unterhalten nur die hierzu erforderliche Temperatur, und es steht nichts der Annahme im Wege, daß auch im Bogen, sofern sich hier chemische Vorgänge abspielen, diese nicht an der Erregung der Emission direkt beteiligt sind. Wohl aber müssen wir nach der Verschiedenartigkeit des Aussehens des Vakuumbogens und des Bogens in Luft annehmen, daß Vorgänge besonderer Art, und zwar vor allem die stete starke Verdampfung des Elektrodenmaterials die für den Bogen in Luft so charakteristischen Flammen verursachen, die ja im Vakuumbogen, wo die starke Verdampfung durch den Abschluß verhindert ist, nicht vorhanden sind. Diese Verdampfung denken wir uns in ganz analoger Weise vor sich gehend, wie bei der Kerzenflamme. Ebenso wie hier die Brennstoffmoleküle aus der Oberfläche des Dochtes entweichen, um dann in Umsetzung und glühend mit der umgebenden Luft nach oben geführt zu werden, so tun es im Bogen die Kohleteilchen und ihre beigemengten Salzmoleküle bzw. Metallatome von den Bogenansatzstellen aus. Die viel höhere Temperatur der Ansatzstelle an der Kohle (bzw. dem Metallstab) ergibt jedoch beim Bogen eine größere Geschwindigkeit des entweichenden Dampfes, und damit auch eine größere Steifigkeit als wir sie bei der Kerzenflamme haben. Daß in den verschiedenen Bogenschichten der dort herrschenden Temperatur entsprechende chemische Bindungen hervorgerufen werden, soll nicht bezweifelt werden. Wenn Herr La Rosa[13]) aber die Hohlflammen

13) La Rosa, Ann. d. Phys. 34, 222, 1911.

auf die Bildung von Karbiden, also auf Einwirkung chemischer Art, zurückführen will, so müssen wir dem entgegenhalten, daß auch im Funken ohne Kohle die Höhlungen vorhanden sind, desgleichen im Bogen zwischen Metallelektroden. Das Fehlen der Hohlflammen im Quecksilbervakuumbogen erklären wir einerseits, was die Flammen überhaupt betrifft, durch das Fehlen freier Verdampfung und andererseits, was Höhlungen betrifft, durch das vielmals kleinere Temperaturgefälle, das wir in der Röhre haben, gegenüber demjenigen im Bogen in freier Luft; denn an der Rohrwand muß ja notwendigerweise ein großer Temperatursprung vorhanden sein. Die räumliche Verteilung bleibt aber insofern bestehen, als die Linie mit neutralen Emissionszentren auch in den kälteren Teilen emittiert wird, die Linien mit positiven Emissionszentren nur in den heißen axialen Teilen.

Die Beobachtungen des Quecksilberbogens im Vakuum wurden durch die entsprechenden Beobachtungen wie in Abschnitt 1 am *Hg*-Bogen in Luft bestätigt. Es ließ sich voraussagen, daß die Linie 254 die größte Flamme haben muß; denn wenn sie neutralen Emissionszentren angehört, so muß sie im Saum des Bogens emittiert werden, während alle übrigen Linien, die ja positiven Emissionszentren angehören, in den tiefer gelegenen Schichten des Bogens emittiert werden müssen. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt. Es ergeben sich drei Gruppen, in welche die Quecksilberlinien nach ihren Flammengrößen zerfallen (vgl. Tab. V). 254 zeigte sich als eine sehr breite verwaschene Flamme[14]. Herr Oldenberg findet sie im Saum viel heller als in der Mitte. Bei mir war dieser Unterschied nicht besonders augenfällig; vielleicht, weil die Dampfkonzentration infolge der großen Flüchtigkeit der Quecksilbersalze sehr stark war, ein Umstand, der für die objektiv-spektroskopische Beobachtung nicht günstig ist.

3. Vergleich der räumlichen Verteilung bei verschiedenen Elementen.

Im bisherigen sind, wie auch bei Herrn Kramsztyk, die Elemente in der Hauptsache einzeln untersucht worden, so daß nur die Flammengrößen verschiedener Linien desselben Elements untereinander zum Ver-

14) Dies beseitigt den Einwand, der gegen die entsprechende Beobachtung in der Vakuumlampe etwa erhoben werden könnte, daß die dort beobachtete große Breite der Lichtemission der Linie 254 nur Folge des von Herrn Wood nachgewiesenen Resonanzleuchtens dieser Linie sein könnte; denn das Resonanzleuchten findet in freier Luft nicht statt.

gleich kamen. Will man die Serieneinteilung nach Flammengrößen oder, was — wie wir zeigen werden — dasselbe ist, nach der zu ihrer Emission erforderlichen Temperatur allgemein durchführen, so handelt es sich noch um den Vergleich verschiedener Elemente untereinander. Dieser ist im folgenden durchgeführt. Es konnte dadurch die Kramsztyksche spezielle, nur für je ein Element (oder eine Elementgruppe) gültig gedachte Serieneinteilung (A, B, C, D, E) ersetzt werden durch eine neue, allgemeine, für alle Elemente gültige, die wir als Allgemeingruppierung bezeichnen. Wir wählen hierbei die folgenden Zeichen:

S = Saumflamme (bei Funken-Aureole),
I = Hohlflamme wie bei der I. N. S. des Natriums,
II = kleinere, Flamme wie bei der II. N. S. des Natriums,
III = noch kleinere Flamme, wie bei der III. N. S. des Natriums,
IV = allerkleinste Flamme.

Die übrigen Bezeichnungen für die Serien sind den Untersuchungen Herrn Saunders [15]) entnommen und haben im einzelnen folgende Bedeutung:

PH eine Hauptserie von Paaren,
P_1 eine erste Nebenserie von Paaren,
P_2 eine zweite Nebenserie von Paaren.
T eine Hauptserie von Tripletten,
T_1 eine erste Nebenserie von Tripletten,
T_2 eine zweite Nebenserie von Tripletten.

Ferner (bei den Erdalkalien):

SL_2 eine erste Nebenserie von Einzellinien,
SL_3 eine zweite Nebenserie von Einzellinien,
SL_1 eine ultraviolette Serie von Einzellinien besonderen Typs,
SL deren zugehörige Hauptserie.

Die Außerserienlinien sind mit ASL bezeichnet.

Bei den Alkalimetallen, bei denen man vollkommen analoge Serienverhältnisse mit vollkommen analogen, schichtweisen Emissionsbezirken im Bogen hat, darf man annehmen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier oder mehrerer Vertreter dieser Reihe, sämtliche Hauptserien nur im Saum emittiert werden, in der nächst tiefer gelegenen Schicht sämtliche ersten Nebenserien usw. Diese Annahme hat auch ihre einfache Bestätigung in dem Umstand, daß in den Emissionen des Lithiums und Kaliums die D-Flamme des Natriums stets mit vertreten ist und

15) F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **32**, 153, 1910.

sich immer als Hohlflamme von derselben Größe zeigt, wie die Hohlflammen der Hauptserie der Lithium- bzw. Kaliumemission. Es wäre eigentlich zu erwarten, daß die Flammen mit steigendem Atomgewicht des emittierenden Metalls breiter werden; denn wie bekannt ist, wächst die Emissivitätskonstante q mit wachsendem Atomgewicht (s. Lenard, Über Elektronen und Metallatom in Flammen, Heidelberg 1914). Schwere Atome verlieren also bei Zusammenstößen leichter negative Quanten als leichtere Atome, oder mit anderen Worten, die Bedingung für die Emission der Nebenserien, nämlich positiver Ladungszustand, ist bei schweren Atomen schon bei niedrigeren Temperaturen erfüllt als bei leichteren Atomen. Die Temperatur nimmt im Bogen von innen nach außen ab; somit könnten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natrium und Kalium die Flammen der ersten Nebenserie des Natriums schmäler erwartet werden, als die des Kaliums; denn das Natrium erfordert wegen seiner kleineren Emissivitätskonstante eine höhere Temperatur, um in den positiven, d. h. den der ersten Nebenserie entsprechenden Ladungszustand zu gelangen, als das Kalium. Daß die D-Flamme des Natriums dennoch in derselben Größe gefunden wurde wie die Hauptserienflammen gleichzeitig anwesenden Lithiums oder Kaliums, hat seinen Grund vielleicht in nicht genügender Größe des Unterschiedes, der für die Anregung der Hauptserien verschiedener Alkalimetalle erforderlichen Temperaturen, außerdem aber sicher in der w. u. (4) zu betrachtenden Kühlung des Bogens durch die emissiveren Atome, endlich wohl vor allem darin, daß die Hauptserie zu ausgiebiger Erregung des Sauerstoffs, der Luft bedarf[15a]), der im Saume des Bogens Zutritt hat.

Erdalkalien und Alkalien.

Bei den Erdalkalien herrschen bezüglich der räumlichen Verteilung der Emission ebenso analoge Verhältnisse vor, wie bei den Alkalien; es wurde deshalb darauf verzichtet, die Metallemissionen einzeln miteinander zu vergleichen. Die Frage der Gruppierung ist gelöst, wenn man weiß, ob die größten Flammen der Erdalkalien so groß sind, wie die Hauptserienflammen des Natriums. d. h. ob sie Saumflammen sind. Nun zeigen die Flammen 423 des Calciums und 554 des Bariums genau denselben Typ der Hohlflamme wie die Hauptserienflammen des Natriums; außerdem ist aus den Untersuchungen Herrn Pucciantis[3])

15a) Siehe für Flamme und Bogen P. Lenard, Heidelb. Akad. A 1911, S. 19, uf., u. 1914 A S 51 uf. Nicht die Bindung der Metallatome mit Sauerstoffatomen, sondern nur gewisse Zusammenstöße mit demselben werden als wirksam angesehen.

bekannt, daß die Flammen 423 des Calciums, 461 des Strontiums und 554 des Bariums alle einzeln in der Größe gleich 589 des Natriums, also Saumflammen, sind. Damit ist die Allgemeingruppierung festgelegt nach Tabelle I, a.

Kupfer und Alkalien.

Um den Vergleich einwandfrei durchzuführen, war es nötig, das Kupfer sowohl mit Natrium als auch mit Lithium und Kalium zu vergleichen. Bei Natrium eignete sich PH, $n = 5$, $\lambda = 285$ mit den der Gruppe B zugehörigen Kupferflammen 277, 282 und 296; bei Lithium P_1, $n = 4$, $\lambda = 460$ mit dem als einzige Flamme gesehenen Triplett 522,0, 521,8, 515 das der I. N. S. des Kupfers zugeteilt ist; und bei Kalium endlich PH, $n = 5$, $\lambda = 345$ mit dem Kupferpaar 327, 324, das die größten Flammen des Kupferspektrums aufweist. Dabei ergibt sich, daß 1. die mittelgroßen Kupferflammen 277, 282, 296 kleiner sind als die Flammen der Natriumhauptserie; 2. die Kupferflammen 522, 515 (als eine Flamme gesehen) gleich groß sind wie die der ersten Nebenserie des Lithiums und gleich groß wie die Kupferflammen 327 324, welch letztere aber wieder kleiner sind als die Kaliumhauptserienflammen und größer als die Kupferflammen 277, 282 und 296.. Es ist also:

(522, 515) und 327, 324 = I,
277, 282, 296 = II,
dritte Gruppe von Cu-Linien = III.

Die Linien des Kupfers ordnen sich also nach ihren Emissionsräumen mit den Linien der Alkalimetalle nach Tabelle I, b.

Tabelle I.

	Spezielle Gruppierung	A	B	C	D
a	Allgemeingruppierung	S	I	II	III
b	Allgemeingruppierung	I	II	III	IV

Zink und Natrium.

Der Vergleich im Kohlebogen zeigt, daß die Flamme 589 des Natriums breiter ist wie ein Triplett der ersten Nebenserie des Zinks als Ganzes genommen, wobei die Ansatzpunkte der letzteren (334 und 328) etwa $^1/_2$ cm Abstand haben. Somit müssen die Saumflammen des Natriums breiter sein als die Triplettnebenserien des Zinks. Da also

beim Zink keine Saumlinien vorhanden sind, so ergibt sich die Allgemeingruppierung ebenfalls nach der Tabelle I, b.

Aluminium und Magnesium.

Auffallend sind hier die Banden[16]), die bei beiden Metallen auftreten. Da sie sich als große Hohlflammen zeigen, und was das Aluminium betrifft, auch in der Aureole des Funkens auftreten[17]), so müssen wir sie dem Saum zuweisen. In der Größenabstufung folgen auf die Banden je eine erste und dann eine zweite Nebenserie, somit gilt also für die Allgemeingruppierung der Aluminium- und der Magnesiumlinien die Tabelle I, a.

Quecksilber und Natrium.

Bei dem hierüber angestellten Versuch war die Bohrung der positiven Kohlen mit $HgSO_4$ gefüllt, der Krater mit Na_2CO_3 vollends aufgefüllt. Es zeigt sich so zunächst nur das Natriumspektrum, welches im selben Maß verblaßt, wie das Quecksilberspektrum kräftiger wird; 254 des Quecksilbers zeigt sich in der Größe der ultravioletten Flammen der Natriumhauptserie, ist also Saumflamme. Es gilt also auch für die Allgemeingruppierung der Quecksilberlinien die Tabelle I, a.

4. Beeinflussung der Flammengrößen durch die Gegenwart sehr emissiver Atome; Temperaturverhältnisse der Bogenflammen.

Hat man nur ein Metall im Bogen, so fällt sofort auf, daß die Flammen bei Kalium schmäler sind als bei Natrium oder Lithium. Flammen, welche im Kaliumbogen als Verunreinigung durch andere

16) Hier sei auch auf die Verschiedenheit der Emissionsräume der Banden aufmerksam gemacht. Aluminium auf Kohle zeigt sowohl die Aluminium- wie auch die Cyanbanden sehr schön entwickelt. Nach Herrn Lenard (l. c. 1903) werden die Cyanbanden vom innersten, axialen Faden des Bogens emittiert, was auch durch den Umstand bestätigt ist, daß die objektiv-spektroskopischen Bilder der Cyanbanden nicht breiter sind als die spaltspektroskopischen. Geht man von großer zu kleiner Dispersion über, so erscheinen die zuerst etwas verwaschenen Hohlflammen der Aluminiumbanden in derselben Größe wie zuvor, nur scharf begrenzt, während die Cyanbanden an Breite sehr zusammengeschrumpft sind. Die Cyanbande 421,6 $\mu\mu$, die sich vorher eher breiter darstellte als eine Hohlflamme der Aluminiumbanden, ist nunmehr nur noch knapp halb so groß als eine von diesen.

17) Lenard und Ramsauer, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. A, 1910, Abhdl. 28.

Metalle auftreten, werden dabei auch auf die Dimensionen der Kaliumflammen eingeschränkt. Die *D*-Flamme des Natriums als Verunreinigung des Kaliumspektrums ist genau so groß wie die Hauptserienflammen des Kaliums. Ist kein Kalium mehr vorhanden, so ist die *D*-Flamme plötzlich breiter, und zwar fast um das Doppelte. Analoges gilt für die Kupferflammen. Das Verhalten des *K*-Bogens zeigte sich von der Art der angewandten Salze (ob Chlorid, Sulfat usw) gänzlich unabhängig. In dieser Erscheinung könnte man zunächst einen Widerspruch zu dem zu Anfang von Abschn. 3 Entwickelten erblicken, wonach bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier Metalle mit zunehmendem Atomgewicht und damit wachsender Emissivität der Alkalimetalle die Flammen breiter werden sollen. Betrachten wir jedoch den Fall, daß nur ein einziges Metall im Bogen vorhanden ist, so entspricht immer einer größeren Emissivitätskonstante eine im selben Maße erhöhte Leitfähigkeit des Bogens; die Kaliumatome, welche leichter Elektronen verlieren als die Natriumatome, bewirken also die Elektrizitätsleitung schon bei weniger hohen Temperaturen als die Natriumatome. Demzufolge muß bei gleicher Belastung der Kaliumbogen weniger heiß sein, als der Natriumbogen. Allgemein: mit zunehmendem Atomgewicht nimmt bei gleicher Belastung die Temperatur des Bogens ab, und dies dürfte die Ursache sein, weshalb der *K*-Bogen schmäler als der Natriumbogen ist. Sind zwei Metalle gleichzeitig im Bogen, so wird das emissivere von beiden den Bogen kühl halten; ist dieses verschwunden und nur noch das weniger emissive in Emission begriffen, so ist der Bogen heißer und breiter geworden.

Ist diese Begründung für den Fall des Kaliums und Natriums gültig, so muß sie auch für Natrium und Lithium sich bewähren. Die Versuche hierzu konnten jedoch kein positives Ergebnis liefern, weil eine reine Lithiumemission nicht zu erzeugen war; die *D*-Flamme war immer sehr stark vertreten wegen des unvermeidlichen Natriumgehalts der Kohlen.

Diese eben entwickelte Auffassung über die Verhältnisse der Temperatur und die Breite des Kaliumbogens, des Kalium-Natriumbogens und des Natriumbogens wurden durch eine Reihe von Versuchen bestätigt gefunden, wobei gezeigt werden konnte, daß bei gleichem Wattverbrauch die Elektrodenabstände im Falle des *K*- und des *K*-*Na*-Bogens einander gleich waren, aber erheblich größer als im Falle des reinen *Na*-Bogens.

Daraus ist ersichtlich, daß bei Kalium oder bei Mitanwesenheit von Kalium die zugeführte Energie sich auf ein größeres Bogenvolumen

verteilt als bei Natrium, was nahelegt, daß der Kaliumbogen eine niedrigere Temperatur hat als der Natriumbogen. Dies konnte außerdem durch Schmelzversuche bestätigt werden. (Ausführlicheres hierüber s. Diss.)

Schaltet man die Diffusion mit der umgebenden Luft. aus, so müssen sich im Bogen viel gleichmäßiger hohe Temperaturen erzeugen lassen. Daß dies in den Vakuumlampen tatsächlich der Fall ist, möge durch folgendes bestätigt sein:

Herr Fredenhagen[18]) kann beim Kaliumbogen in Vakuumlampen keine Linie der Hauptserie feststellen, während diese beim Natriumbogen im Vakuum immer vorhanden sind. Wir erklären dies dadurch, daß unter den von Herrn Fredenhagen gewählten Bedingungen die Temperaturen sehr hoch waren, so daß im Fall des Kaliums, wo die Emissivität groß ist, praktisch gar keine neutralen Atome vorhanden waren, während bei dem weniger emissiven Natrium die neutralen Atome immer in erheblicher Zahl vorhanden sind und deshalb auch die Hauptserie immer in merklicher Intensität emittiert wird. Wir haben hier bei Kalium nur einen extremen Fall realisiert, den wir auch in den inneren Bogenschichten haben, nämlich den, daß die Temperatur so hoch geworden ist, daß eine Linienserie nicht mehr emittiert werden kann. Auch der *Hg*-Vakuumbogen kann nach unseren Beobachtungen hier mit eingereiht werden; denn mit steigender Temperatur nimmt die relative Intensität der neutralen Linie 254 ab, so daß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß es durch besondere, geeignete Anordnungen möglich wäre, die Linie 254 ganz zum Verschwinden zu bringen.

5. Allgemeingruppierung der Spektrallinien nach ihren Emissionsräumen im Bogen, d. h. nach der zu ihrer Emission erforderlichen Temperatur.

Folgende Tabellen fassen die Ergebnisse der vorhergehenden Abschnitte zusammen unter Mitbenutzung der Resultate der früheren Beobachter (Lenard, Kramsztyk). Die Zeichen *S*, I, II, III, IV sind bereits in Abschnitt 3 erklärt; sie entsprechen nach unseren Ergebnissen in Abschnitt 1 und 4 den der Reihe nach aufsteigenden Emissionstemperaturen. Die von Herrn Kramsztyk beobachteten Flammenbilder sind mit * bezeichnet, die Flammen ohne diese Bezeichnung sind von uns beobachtet; aus Herrn Lenards Arbeiten entnommene Daten sind durch Fußnoten gekennzeichnet.

18) Fredenhagen, Ann. d. Phys. 20, 133, 1906.

Tabelle II.

	S	I	II	III[20]	IV[20]
	PH	P_1	P_2	P_3	*ASL*
Lithium	671	610	497		
	323	460	427		
	274	413			
	256				
	247				
	242				
	239				
	237				
	236				
Natrium[19]	589	569	616	553	567
	330	498	515	491	527
	285	467	475	464	510
	268	450	454	447	482
	259	439	442		473
	254	433	434		
	251				
Kalium	766*	694*	583*		
	404	580*	536*		
	345	534*	511*		
	322				
	310				
	303				
Cäsium	459*, 455*	697*, 672*			
		621*, 601*			
		584*, 566*			
		563*, 546*			
		558*			
		550* (*ASE*)			
		541*			
		535*			

Gründet man also die Serieneinteilung auf Flammengrößen, so ergeben sich bei den Alkalien keine Abweichungen von der Einteilung

19) Auf Wunsch von Prof. Lenard teile ich hier auch eine von ihm gefundene, bisher anscheinend unbekannte, ultrarote Linie des *Na*-Bogens mit: $\lambda = 922$ (± 6). (Räumliche Verteilung ist nicht beobachtet.)

20) Erstmals beobachtet und eingruppiert: Lenard, Ann. d. Phys. **11**, 648, 1903.

Tabelle III.

		S	I	II
Calcium	SL_3		488*, 435*	
	SL_2		504*, 453*	
	SL	423		
	PH			397, 393
	P_1			318, 316
	T_1		446*	
	T_2			616*
	ASL		672*, 644*	482
			586*, 560*	
			535*, 527*	
			519*, 468*	
Strontium	SL_3		516*, 468*, 441*	
	SL_2		717*, 533*, 448*	
	SL	461*		
	PH		421*, 408*	
	PH_2			430*, 416*
	T_1		496*, 488*	
	T_2			707*, 688*, 679*
				444*, 436*
	ASL		554*, 548*, 545*	723*, 473*
			523*, 522*, 453*	
Barium	SL	554		
	PH		493, 455	
	PH_2			490
	T_1		578*, 522*, 542*	
			449*, 433*	
	ASL	350	669*, 667*, 659*	687*, 608*, 606*
		307	653*, 650*, 634*	602*, 600*, 531*
			614*, 585*, 467*	527*, 518*, 516*, 505*
			413, 260, 235	495*, 488*, 474*, 472*
				465*, 460*, 459*, 457*
				441*, 440, 435, 428
				278

der Herren **Kayser** und **Runge**, abgesehen von den von Herrn **Lenard** neu hinzugefundenen Serien III und IV; desgleichen nicht bei *Zn*, *Al*,

Tabelle IV. Kupfer.

	I	II	III
P_1	522, 515		
	406*, 402*		
	327, 324		
P_2		453*, 448*	
Kramsztyk-sche Paare			648,5* 647,4*
			555,5* 554,5*
			539,9* 539,1*
ASL	578*	660*, 624*	667*, 627*
	570*	543*, 529*	620*, 573*
	510*	479*, 470,4*	525*, 508*
		469,7* 465*	503*, 487*
		459*, 454*	476*, 441*
		451*, 438*	425*, 418*
		427*, 426*	243[20a]), 242[20a])
		296,1 282,4	240,6 240,0
		276,7 261,8	238[20a]), 237,0
		249,1 244,2	228,2 227,6
		239,2 230,3	222,9 222,6
		229,4 226,3	221,8 221,5
		226,0 223,0	221,0 219,2
		222,8 221,6	218,9 217,2
		219,9 218,1	216,9 216,5
		217,9 214,9	212,6 212,3
		213,6	211,2 210,5

Mg, *Hg*, wo die I. N. S. immer der Gruppe I, die II. N. S. der Gruppe II entsprechen, genau wie bei den Alkalien.

Verwickelter liegen dagegen die Verhältnisse bei den Erdalkalien. Hier gilt die Reihenfolge der Größen nur innerhalb des Seriensystems von Tripletten, bzw. Paaren, bzw. Einzellinien. So besitzen z. B. bei Barium die Linien 578, 449, 433 der ersten Triplettnebenserie größere Flammen als das Paar 493, 455 der Dupletthauptserie. Die Hauptserie von Paaren muß also hier notwendigerweise einem anderen Atomzustand entspringen als die Hauptserie von Tripletten. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei nicht um Haupt- und Nebenserien in unserem Sinn handelt, nämlich daß diese Bezeichnungen nicht in gleicher Weise die Natur der Emissionszentren bezeichnen wie bei den Alkalien.

20a) Neu beobachtet.

Tabelle V.

		S	I	II	III
Zink	T_1		334, 330, 328 288, 277, 275 261, 258, 257		
	T_2			481, 472, 468 307, 303, 302 271, 268, 267	
	ASL		518	589, 463, 406	636
Quecksilber	T_1		365, 313, 297 302, 265, — 280, 248, — 270, —, —		
	T_2			334, 289, 275	
	ASL	254			
Magnesium		Alle Banden			
	SL_1				553, 470 435, 417 406, 399
	T_1		383 309		
	T_2			517 333 294	
Aluminium [21]		Alle Banden			
	P_1		309, 308 257, 256		
	P_2			396, 394 266, 265	

21) Auf Wunsch von Prof. Lenard teile ich hier zwei von ihm im Bogenspektrum von reinem *Al* gefundene, anscheinend noch unbekannte Linien mit: $\lambda = 787$ und 737 (± 3). (Räumliche Verteilung ist nicht beobachtet.)

Denn es wird, wie das Beispiel des Calciums zeigt, die Hauptserie von Paaren in derselben Bogenschicht emittiert, wie die zweite Nebenserie von Tripletten, während die Hauptserie von Einzellinien vermutlich im Saum emittiert wird. Die Emissionszentren der verschiedenen Hauptserien der Erdalkalien müssen also, da sie bei verschiedenen Temperaturen verschieden frequenzfähig auftreten, auch entsprechend verschiedene innere Zustände besitzen. Ähnliche Verhältnisse müssen wir für die positiv geladenen Emissionszentren der Nebenserien annehmen; außerdem müssen wir hier auch eine innere Verschiedenheit der Emissionszentren in denselben Bogenschichten, also zu gleicher Temperatur gehörig, annehmen; denn es werden in der mittleren Bogenschicht sowohl die erste Nebenserie von Einzellinien als auch die erste Nebenserie von Tripletten emittiert (Calcium), in der innersten Bogenschicht sowohl die zweite Nebenserie von Paaren, als auch die zweite Nebenserie von Tripletten (Strontium).

Beim Kupfer, wo vielleicht nur wegen der unübersichtlichen Fülle von Linien eine durchgehende arithmetische Gruppierung noch nicht geglückt ist, muß unsere Gruppierung nach der räumlichen Verteilung als eine vorteilhafte Sichtung der Linien für künftige rechnerische Behandlung angesehen werden. Denn nach unseren Ergebnissen werden alle Linien einer arithmetischen Serie aus einer und derselben Bogenschicht emittiert, wohingegen aber nicht alle Linien einer Verteilungsserie einer und derselben arithmetischen Serie anzugehören brauchen.

6. Über die Natur der Emissionszentren.

Es herrscht, soweit aus der allgemein verbreiteten Literatur zu ersehen ist, noch immer keine volle Übereinstimmung in der Frage der Überschrift, selbst nicht bei Elementen, die sehr häufig Gegenstand spektraler Untersuchungen waren. Da auch das Vorhergehende einen Beitrag zur Beantwortung der Frage liefert, und da bei den genügend untersuchten Elementen, z. B. den Alkalien, eine alle bekannten Tatsachen berücksichtigende, einwandfreie Beantwortung sehr wohl vorhanden ist, indem bisher angenommene Widersprüche als nur scheinbar gezeigt werden können, sei hier das wesentliche, zugehörige Material kurz kritisch betrachtet.

Im Jahre 1902 hatte Herr Lenard, dessen Auffassung wir im Vorliegenden gefolgt sind, durch Beobachtungen des im elektrischen Felde abgelenkten leuchtenden Dampfstreifens einer Metallsalzperle gezeigt, daß der leuchtende Dampf positiv geladene Metallatome enthält.

Die von Herrn Lenard im folgenden Jahre gemachte Entdeckung von der den Serien entsprechenden schichtweisen Struktur des Bogens, machte den Schluß notwendig, daß das lichtemittierende Metallatom sich in ebensovielen verschiedenen inneren Zuständen befinden kann und muß, als Serien in seinem Spektrum vorhanden sind. Und im Jahre 1905 konnte Herr Lenard auch diese verschiedenen Atomzustände charakterisieren als solche elektrischer Art, und zwar seien die Zentren der Hauptserie elektrisch neutrale Atome, diejenigen der Nebenserien positiv geladene Atome, welche eine der Ordnungszahl entsprechende Anzahl von negativen Elementarquanten verloren haben [22]). Dieser Verlust an negativen Elementarquanten wurde als Folge der Emissivität durch Nähewirkung erklärt. Daß die Emissivität mit der Temperatur sowohl als mit dem Atomgewicht innerhalb einer Vertikalreihe des periodischen Systems wächst, ist durch besondere Untersuchungen an Metallflammen experimentell erwiesen [23]). Es ist dadurch die zwangloseste Erklärung gegeben für das Gebundensein der Nebenserien an höhere und höchste Temperaturen, ebenso wie auch dafür, daß bei den Metallen derselben Reihe bei denjenigen mit größerem Atomgewicht entsprechend ihrer größeren Emissivitätskonstante die Emission der Nebenserien schon bei niedrigeren Temperaturen eintritt als bei den Metallen mit kleinerem Atomgewicht.

Diese, wenigstens für Alkalimetalle, auf welche die zugrundegelegten Untersuchungen hauptsächlich sich beziehen, gültige Kennzeichnung der Emissionszentren gestattet auch den Ergebnissen der quantitativen Untersuchung der Vorgänge des Leuchtens sowohl als der Elektrizitätsleitung der Gase am weitestgehenden Rechnung zu tragen. Es sind bis jetzt auch keine Tatsachen bekannt geworden, die ihre Abänderung notwendig gemacht hätten, und es ist deshalb nicht recht verständlich, weshalb diese Anschauung bisher so vielen Widerspruch gefunden hat, um so mehr, als die experimentellen Hauptbeweise derselben sehr einfacher und durchsichtiger Natur sind, nämlich: keine elektrische Wanderung, wo die Hauptserie allein emittiert wird, dagegen Stattfinden von Wanderung, wo auch die Nebenserien emittiert werden; außerdem Absorption der Hauptserie allein, nicht der Nebenserien im elektrisch nichtleitenden Metalldampf.

Wir wollen nun zunächst die Arbeiten und Methoden kurz behandeln, auf die Herr Stark seine Anschauungen stützt, die von den

22) P. Lenard, Ann. d. Phys. **9**, 642, 1902; **11**, 636, 1903; **17**, 197, 1905.

23) P. Lenard, Über Elektronen und Metallatome in Flammen; Heidelberger Akad. d. Wiss. 1914, A 17.

unserigen teilweise abweichen, im Grunde aber vielleicht doch nur scheinbar [24]).

Im Jahre 1902 spricht Herr Stark zum erstenmal die Vermutung aus, daß die Emissionszentren der Linienspektren leuchtender Gase positiv geladene Atome seien. Spätere Versuche, denen eine eingehende theoretische Überlegung der Erregung des Linien- sowohl als des Bandenspektrum vorausgeschickt ist, werden im Sinne dieser Arbeitshypothese gedeutet. Die Verschiedenheit der von Herrn Stark dann untersuchten Quecksilberspektren des Bogens im Vakuum einerseits und der Glimmentladung andererseits, deutet er dadurch, daß er für den Bogen mit seinem einfachen Spektrum, entsprechend seinem kleinen Spannungsabfall, nur einfach positiv geladene Atome annimmt, für das Spektrum der Glimmentladung, das überaus linienreich ist, dagegen mehrfach positiv geladene Atome, und knüpft daran die allgemeine Folgerung, daß ein Element, welches mehrere Valenzstufen besitzt, entsprechend viele Linienspektren haben kann, die strukturell voneinander verschieden sind [25]).

Als Herrn Stark 1905 die Entdeckung des Dopplereffekts an Kanalstrahlen gelungen war, schien die Hoffnung zu bestehen, durch die nähere Erforschung dieses neuen Phänomens die Hypothese vom positiven Ladungszustand der Emissionszentren auf eine sichere Grundlage zu stellen. Die Natur der Kanalstrahlen war aber damals keineswegs aufgeklärt, hatte man doch noch keine Erklärung für die Besonderheiten der elektromagnetischen Ablenkung der Kanalstrahlen. Herr Stark selber deutete zwei Jahre vor der Entdeckung des Dopplereffekts die ersten Ablenkungsversuche Herrn W. Wiens durch die Möglichkeit von Umladungen [26]), wie sie zuvor schon von Herrn Lenard in Flammen beobachtet waren [22]), und nachdem diese Vermutung durch die späteren Versuche W. Wiens zur allgemein anerkannten Tatsache [27]) geworden waren, da hatte der Kanalstrahlendopplereffekt seine Beweiskraft für die Natur der Emissionszentren verloren [28]).

---

24) Vgl. auch den seit Fertigstellung der Dissertation erschienenen Nobelvortrag von J. Stark. (Hirzel, Leipzig 1920.)

25) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902; Ann. d. Phys. **14**, 506, 1904; **16**, 490, 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 892, 1905; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 111, 1906; Phys. Zeitschr. **7**, 249, 1906.

26) J. Stark, Phys. Zeitschr. **4**, 583, 1903.

27) W. Wien, Ann. d. Phys. **27**, 1025, 1908.

28) Die Unzulänglichkeit des Schlusses aus dem Dopplereffekt wurde zuerst von Herrn Lenard hervorgehoben, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. A. 1914. Abhdl. 17, Note 87.

Eine starke Milderung der Gegensätze zwischen unserer Auffassung und derjenigen Herrn Starks wird außerdem dadurch hervorgerufen, daß Herr Stark in der Folgezeit seine Deutung des von ihm entdeckten Einflusses eines elektrischen Feldes auf Spektrallinien[29]) — des Starkeffekts — seinen Schlüssen über Emissionszentren einfügt, wobei für die Emissionszentren der Hauptserie ein Zustand angenommen wird — positiv unfrei genannt —, bei dem sie nicht mehr im elektrischen Feld wandern; es ist dies aber eben der Zustand, den wir als elektrisch neutral bezeichnen.

Einen besonderen Beweis für Herrn Starks Anschauung hat man in den Versuchsergebnissen der Herren Gehrcke und Reichenheim[30]) an Anodenstrahlen gesehen, welche sämtlich Dopplerverschiebung zeigten. Da diese sowohl Haupt- als Nebenserien emittierten und scharfe Ablenkungsparabeln liefern, so schloß man auf dauernd positiven Ladungszustand der Anodenstrahlteilchen und auf ein einheitliches Emissionszentrum, nämlich das positiv geladene Atom, sowohl für Haupt- als auch für Nebenserien. Demgegenüber ist aber folgendes hervorzuheben:

Wir fassen die Entstehung der Anodenstrahlen auf als Abdampfen von unbeschwerten Ionen[31]) aus dem an seiner Oberfläche durch die Entladung erhitzten anodischen Salze[32]). Beim Übertritt von der Anode in den Gasraum sind die Anodenstrahlteilchen also positiv geladen und bilden so, durch den Anodenfall beschleunigt, den Strahl. Gleichzeitig beginnen aber auch ihre Zusammenstöße mit den Molekülen des Gasraums, wodurch Elektronen aus diesen befreit werden und beim Zusammentreffen der positiv geladenen Metallatome des Strahls mit den freien Elektronen entstehen schnell bewegte, el. neutrale Metallatome[33]). Diesen letzteren schreiben wir die Emission der Hauptserie zu. Schon Herr Reichenheim selbst gibt diese Deutungsmöglichkeit für seine Beobachtungen (Ann. d. Phys. **33**, 760, 1910) und sagt, daß es im Einklang sei mit Herrn Lenards Schluß, daß die Hauptserien von den

29) J. Stark, J. Stark u. G. Wendt, J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **43**, 965 bzw. 983, 991 u. 1017, 1914.

30) Gehrcke u. Reichenheim, Ann. d. Phys. **25**, 877, 1907; **33**, 747, 1910.

31) P. Lenard, „Probleme komplexer Moleküle". Teil I, Heidelberg 1914.

32) Diese Auffassung läßt auch für die Versuche von Herrn W. Völker (Ann. d. Phys. **57**, 257, 1918) eine Erklärung im Sinne unserer Annahme über die Natur der Emissionszentren zu.

33) Vgl. P. Lenard, „Kinetische Theorie der positiven Strahlen", Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. A. 1913, Abhdl. 4, S. 7.

elektrisch neutralen Atomen, die Nebenserien von den positiv geladenen Atomen emittiert werden. Wenn Herr Reichenheim dann am Schlusse seiner Abhandlung diese Deutung doch wieder in Frage stellt, so haben ihn ersichtlich (vgl. a. a. O. S. 762) nur Herrn Kaysers verfehlte Einwände gegen Herrn Lenards Beobachtungen an den elektrischen Bogenflammen irre gemacht.

Unsere Deutung verträgt auch quantitative Überrechnung an der Hand der von Herrn Lenard für die positiven Strahlen entwickelten Gleichungen[33]. Es ist die freie Weglänge der Quantenaufnahme, d. i. der Weg, welchen ein positives Strahlatom durchschnittlich bis zur Neutralisation zurücklegt: $l_q = 1/\mathfrak{r} n \pi r^2$. Setzt man den Rekombinationskoeffizienten $\mathfrak{r} \leqq 0{,}01$, was bei der großen Geschwindigkeit der Strahlatome zutreffen könnte; nimmt man ferner n, die Zahl der freien Elektronen im cm^3 kleiner, höchstens gleich der Zahl der vorhandenen Gasmoleküle an, aus welchen sie stammen, d. i. bei einem Gasdrucke, wie er in Anodenstrahlröhren ungefähr vorhanden ist (einige Tausendstel mm Quecksilber) $n \leqq 10^{14}$, so ist, da $r = 1{,}8 \times 10^{-8}$ cm, $l_q \geqq 10$ m. Diese durchschnittlich bis zur Neutralisation eines Strahlatoms erforderliche Strahllänge ist also sehr groß, rund mindestens 100mal so groß als die ganze verfügbare Länge des Strahls. Dies bedeutet, daß innerhalb dieser verfügbaren Länge nur rund $\frac{1}{100}$ oder weniger der positiven Strahlatome zur Neutralisation kommen; der Strahl kann also sehr wohl — wie es von Herrn Reichenheim gefunden worden ist — so sich verhalten, als bestände er ausschließlich aus positiv geladenen Atomen und er kann doch seiner ganzen Länge nach in der Hauptserie leuchten, wenn das Aufleuchten jeden Atoms bei seiner Neutralisation stattfindet, d. i. also in neutralem Zustande, wie wir es annehmen.

Ein Vergleich mit der in Flammen vorhandenen Metallkonzentration zeigt, daß die geringe Zahl der neutralisierten Atome doch genügend wäre, um die beobachtete Intensität der Hauptserie zu ergeben, wenn man einen Salzverbrauch von nur 0,01 g oder mehr für einen Tag fortdauernden Leuchtens der Strahlen zuläßt, was der Erfahrung, soweit solche vorhanden ist, nicht widerspricht. Man hat also nach allem keinen Anlaß, aus den Anodenstrahlen einen Einwand gegen unsere Behauptung zu entnehmen, daß die Hauptserien der Alkalien von elektrisch neutralen Atomen emittiert werden[34].

---

34) Auch bei Wasserstoffkanalstrahlen scheint uns gerade das Leuchten des „positiven" Bündels ein Nachweis des Leuchtens im neutralen Zustande zu sein, da in diesem Bündel die Rückkehr zu den Elektronen statt-

Wir finden demnach sämtliche gegen Herrn Lenards Resultate vorgebrachten Einwände als nicht stichhaltig und es war außerdem festzustellen, daß die Abweichungen zwischen diesen Resultaten und denen des Herrn Stark, der am meisten mit den vorliegenden Fragen sich beschäftigt hat, gegenseitig gar nicht mehr besonders groß sind. Mit Bezug auf die ersten Nebenserien herrscht sogar völlige Übereinstimmung (positive Atome als Zentren) und diese ist auch mit Bezug auf die Hauptserien vorhanden, insofern als Herr Stark als deren Emissionszentren elektrisch unfreie positive — d. h., wie Herr Lenard, neutrale, nämlich im Feld nicht wanderungsfähige Atome annimmt. Die Abweichung ist jedoch insofern vorhanden, als Herr Stark auch die elektrisch freien positiven Atome als in der Hauptserie schwingungsfähig gelten läßt. Über das Emissionszentrum der höheren Nebenserien (mehrfach positiv geladene Atome nach Herrn Lenard) bestimmte Aussagen zu machen, wurde von Herrn Stark selbst Abstand genommen, indem er sagt, daß er „zumeist davon abgesehen, die zweite Nebenserie in die Besprechung einzubeziehen, zumal auch die über sie bis jetzt vorliegenden Beobachtungen nicht ganz widerspruchsfrei sind" (dieses Jahrbuch **16**, 217, 1917).

Zu bemerken ist auch, daß Herrn Lenards experimentelle Untersuchungen und damit auch seine Schlüsse unmittelbar auf die Alkalimetalle sich beziehen, während Herr Stark *H*, *He*, *Al*, *Hg* und andere Metalle studiert hat[35]), und daß keineswegs von vornherein und überhaupt nicht ohne besondere Festsetzungen klar ist, welche Serien bei den letzteren Elementen der Hauptserie bzw. den Nebenserien analog seien, wonach Unstimmigkeiten bei manchen Elementen überhaupt nicht in der Sache, sondern nur in der mehr oder weniger willkürlichen Serienbezeichnung gesucht werden können[36]).

---

findet, die das Leuchten ergeben (wie von Herrn Lenard zuerst 1904 durch Phosphoreszenzuntersuchungen wahrscheinlich gemacht) und zugleich die Atome neutral machen. Herrn Lenards Resultate können übrigens durch neue, während des Krieges erschienene, im Original uns noch nicht zugänglich gewesene Beobachtungen eines Amerikaners als unmittelbar bestätigt angesehen werden: Langsame Kathodenstrahlen in Natriumdampf fahrend, ergeben solange nur die Emission der Hauptserie, als keine Sekundärstrahlung im Dampf eintritt, als also die Atome des Dampfes elektrisch neutral bleiben; erst von der Trägerbildungsspannung ab, wenn also positive Metallatome vorhanden sind, treten auch Nebenserienlinien auf.

35) S. die Zusammenstellung J. Stark, dieses Jahrbuch **14**, 233ff., 1917.

36) Herr Lenard hat bekanntlich schon 1903 und 1905 vorgeschlagen, durchweg diejenige Serie Hauptserie zu nennen, deren Emissionszentren

Von anderen Autoren, die sich noch mit der Natur der Emissionszentren befassen, seien noch genannt Herr Puccianti, der sich der Auffassung Herrn Lenards anschloß, und desgleichen Herr Kramsztyk[3]). Außerdem ist Herrn W. Wiens Annahme zu nennen, wonach sämtliche Emissionszentren neutral sein sollen[36a]).

Diese letztere Annahme ist kürzlich ohne Vorbringung experimenteller Anhaltspunkte auf Grund von Überlegungen an den Atommodellen von den Herren Kossel und Sommerfeld[37]) von neuem in Betracht gezogen worden. Hierzu ist bis auf weiteres nur hervorzuheben, daß diese Annahme, falls sie ernstlich geltend gemacht werden sollte, jedenfalls mit dem von Herrn Lenard und auch im vorliegenden beigebrachten Beobachtungsmaterial in einheitlicher Weise sich abzufinden hätte. Nämlich mit dem Auftreten der Hauptserie allein in Absorption und Emission der Metalldämpfe, solange dieselben nicht stark leitend sind, mit der Emission der Nebenserien stets nur dort, wo auch Wanderungen der Metalldämpfe als positive Träger zu beobachten sind. Diese Tatsachen können in einfachster Weise nur dahin gedeutet werden, daß die Zentren der Emission und Absorption der Alkalihauptserien elektrisch neutral, die der Nebenserien positiv ge-

---

neutral sind, Nebenserien diejenigen Serien, deren Zentren positive Ladung haben, und eben dieses Einteilungsprinzip ist von Herrn Kramsztyk und in der vorliegenden Arbeit für viele Elemente durchgeführt worden. — Man vergleiche übrigens zu obigem auch die zusammenfassende Darstellung von A. Becker, dieses Jahrbuch 13, 233—239, 1916.

36a) Anmerkung bei der Korrektur: Zur Vervollständigung der einschlägigen Literatur sei hier noch angefügt: R. Seeliger u. E. Pommerenig, Ann. d. Phys. 59, 589, 1919; R. Seeliger, Zeitschr. f. Physik 2, 405, 1920; R. Seeliger u. E. Mierdel, Zeitschr. f. Phys. 5, 182, 1921 u. besonders R. Seeliger u. D. Thaer, Ann. d. Phys. 65, S. 423, 1921. In diesen Arbeiten ist die räumliche Verteilung der Emission in der Glimmentladung untersucht, also einer Lichterregung, die von derjenigen in Flamme und Bogen verschiedenartig ist, nämlich auf der einen Seite Nähewirkung beim Molekül- bzw. Atomstoß, auf der anderen Seite Elektronenwirkung. Was die Natur der Emissionszentren anbetrifft, so werden sie von Herrn Seeliger unter Zuhilfenahme der Quantenhypothese sowohl für Haupt- als für Nebenserien als elektr. neutral gedeutet. Uns interessiert jedoch hierbei besonders die Feststellung, daß Herr Seeliger auch für den Fall der Lichterregung durch Elektronenwirkung Hrn. Lenards bekannte Beobachtung insoweit bestätigt findet, als auch hier die Hauptserien in Räumen von niedrigerer Anregung ihre maximale Intensität erreichen als die Nebenserien. (Vgl. auch den unmittelbar vorhergehenden Abschnitt des Textes.)

37) W. Kossel u. A Sommerfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 240, 1919.

laden sind. Will man zugunsten der Auffassung der obengenannten Autoren eine andere, kompliziertere Deutung einführen, so wäre das vielleicht möglich, bedürfte jedoch noch der Durchführung. Man könnte etwa annehmen wollen, daß die Nebenserien von den positiv geladenen Atomen dann emittiert werden, wenn die verlorenen Elektronen zu ihnen zurückkehren, was ganz Herrn Lenards Annahme über die Erregung der Lichtemission entspräche; es wäre dann das Atom im Augenblick der Emission in der Tat elektrisch neutral, wie es die Herren Wien, Kossel und Sommerfeld annehmen. Jedoch bliebe dann ohne besondere Zusatzannahme unaufgeklärt, warum die im nichtleitenden Metalldampf vorhandenen neutralen Atome nur die Hauptserie, nicht aber die Nebenserien absorbieren.

Vorstehende Arbeit wurde im Radiologischen Institut der Universität Heidelberg auf Anregung von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Lenard ausgeführt. Auch an dieser Stelle sei ihm für das rege Interesse mein tiefgefühlter Dank ausgesprochen. Desgleichen bin ich Herrn Prof. Dr. Ramsauer für seine vielfachen Ratschläge zu stetem Dank verpflichtet.

Heidelberg, 20. Juli 1921.

(Eingegangen 25. Juli 1921.)

Über die Erscheinungen an der Kathode selbständiger Gasentladungen.

Von W. Kossel.

(Mit 23 Figuren.)

Einleitung.

1. Es ist bekannt, daß die Vorgänge an der Kathode einer selbständigen Gasentladung im wesentlichen durch das hohe Feld bestimmt werden, das sich vor ihr ausbildet. Die Existenz dieses Feldes und die gesamte darin auftretende Potentialdifferenz sind die am besten faßbare und am genauesten untersuchte Erscheinung der selbständigen Entladung, — insbesondere der von Warburg als charakteristische, nur von Gas und Kathodenmaterial abhängige Konstante erkannte Minimalwert des Kathodenfalls, der sogenannte „normale Kathodenfall". Es ist ferner qualitativ kaum zu bezweifeln, daß das hohe Feld vor

der Kathode wesentlich durch die positive Raumladung hervorgebracht wird, zu deren Ausbildung jedes ionisierte Gasvolumen wegen der geringeren Beweglichkeit und größeren Trägheit der positiven Ladungen neigt — die hier also insbesondere auf die größere Masse und demnach geringere Geschwindigkeit der Kanalstrahlen gegenüber den Kathodenstrahlen zu schieben ist. Ebenso scheint festzustehen, daß die Kathodenstrahlen ihre Entstehung ausschließlich dem Aufprall der Kanalstrahlen auf die Kathodenfläche verdanken. Hiermit aber sind die Züge der Erscheinung, die als wesentlich feststehen, erschöpft. Über den feineren Aufbau des Feldes im Dunkelraum bestehen bereits Meinungsunterschiede, die so entschieden sind und auf solche Schwierigkeiten bei der Erlangung zuverlässigen experimentellen Materials hindeuten, daß man sich nach der Literatur nicht getraut, eines der Ergebnisse als zwingend bewiesen anzunehmen. Dem entspricht der Zustand der Theorie: Trotz vieler Bemühungen besteht eine zwingende, zu numerischer Darstellung fähige theoretische Ableitung bisher noch nicht einmal für den, den Charakter einer Materialkonstanten tragenden normalen Kathodenfall, geschweige denn für den Aufbau des gesamten kathodischen Phänomens.

Im Folgenden wird von einigen neuen Versuchen über diese Erscheinungen berichtet. Sie wurden während des Krieges unternommen, um festzustellen, ob sich auf diesen Wegen ein bestimmter technischer Zweck erreichen ließe und während der Weiterbearbeitung in technischer Richtung im November 1918 abgebrochen. Es ergab sich eine Reihe von Fragen und Versuchswegen, die physikalisch weitere Ergebnisse versprechen und auf die damals nicht eingegangen werden konnte. Erst jetzt konnte damit begonnen werden, sie weiter auszuführen und so wird hier zunächst eine 1919 (als Habilitationsschrift für die Münchner Technische Hochschule) abgefaßte Darstellung dessen veröffentlicht, was vom Prinzip und den bis 1918 gewonnenen Ergebnissen rein physikalische Fragen betrifft. Der Verfasser hofft, bald Ergebnisse des weiteren Ausbaus vorlegen zu können.

2. Die Frage des „Kathodensprungs". Von den Fragen über den Feldverlauf im Dunkelraum ist eine der strittigsten die nach der Existenz und dem Zustandekommen eines besonders steilen Potentialabfalls unmittelbar vor der Kathodenfläche, eines sogenannten Kathodensprungs. Da sie für unsere Versuche von ausschlaggebender Bedeutung ist, werde zunächst betrachtet, was für und wider den Kathodensprung vorgebracht worden ist. Wir wollen die Frage zugeschärft so

nehmen: „Gehört ein Kathodensprung zu den wesentlichen Erscheinungen der selbständigen Entladung, die mit ihr stets verbunden und für ihr Zustandekommen notwendig sind?"

Daß in bestimmten Fällen ein Kathodensprung existiert, scheint unbezweifelbar aus einigen Versuchen Herrn Westphals[1]) hevorzugehen, gegen deren Schlußkraft sich, soweit ich sehe, nichts einwenden läßt. Diese Versuche sind an einer Gasentladung angestellt, die mit Hilfe einer Glühkathode unterhalten wird. Es handelt sich also nicht um eine eigentliche selbständige Entladung, indes waren die typischen Dunkelraumphänomene ausgebildet und man möchte, auf den ersten Blick wenigstens, erwarten, daß die reiche Elektronenzufuhr aus dem Glühdraht so, wie sie den Kathodenfall herabsetzt, auch der Ausbildung eines Kathodensprungs entgegenarbeiten müsse, indem sie das Entstehen positiver Raumladungen verringert. Hiernach könnte der Schluß berechtigt scheinen, daß, wenn schon eine Glühkathode einen Kathodensprung zeigt, die kalte Kathode der selbständigen Entladung ihn um so mehr aufweisen muß. Indes scheint dem Verfasser eine Möglichkeit nicht diskutiert zu sein, die vielleicht auf den ersten Blick etwas ungewohnt erscheint, die indes doch quantitativ beseitigt sein müßte, um den Schluß von Herrn Westphals Versuchen an der heißen auf die kalte Kathode zwingend zu machen. Es ist bekannt, daß glühende Drähte reichlich positive Ionen, insbesondere Wasserstoff ausgeben. Da nun in Herrn Westphals Versuchen diese positiven Ionen durch das Feld verzögert und ständig wieder auf den Glühfaden zurückgelenkt werden, während die Elektronen aufs rascheste hinausgerissen werden, muß sich in der Nähe der Kathode eine Atmosphäre positiver Raumladung finden, deren Dicke vom Verhältnis der thermischen Eigengeschwindigkeit dieser Ionen zum Feldgradienten bestimmt ist, im vorliegenden Fall also unter der Beobachtungsgrenze liegt; demnach einen scheinbar sprunghaften Potentialschritt hervorruft. Es besteht also die Möglichkeit, daß gerade ein Glühfaden einen Kathodensprung entstehen läßt, weil er Eigenschaften besitzt, die einer kalten Kathode nicht zukommen. Ein zwingender Schluß von der heißen auf die kalte Kathode scheint mir jedenfalls nicht möglich, — es ist bewiesen, daß an Glühfäden ein Kathodensprung zu existieren vermag — aber wenn wir von diesem Nachweis und der Vorstellung, die wir für sein Zustandekommen ins Auge gefaßt haben, eine praktische Anwendung suchen, so werden wir sie eher bei den Anomalien gasbeladener Glühkathodenfäden im

1) Wilhelm H. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 223, 1912.

höchsten Vakuum — also in einem Fall, wo von selbständiger Entladung gar keine Rede ist — zu erwarten haben, als bei der selbständigen Entladung an kalten Kathoden.

Wenn also von hier aus kein Zwang besteht, auf einen Kathodensprung als integrierenden Bestandteil selbständiger Entladung zu schließen, so soll damit nicht ausgeschlossen werden, daß sich nicht unter bestimmten Verhältnissen ein solcher Sprung an kalten Kathoden ausbilden könne. Es ist bekannt, welche Rolle Doppelschichtbildungen an Elektrodenoberflächen spielen können und Hr. Stark rechnet aus wesentlichen, wenn auch vielleicht nicht zwingenden Gründen anderer Art mit einer Haut aus Gasteilchen auf der Kathode, die man ja versuchen könnte, als Sitz einer Doppelschicht aufzufassen. Indes sind die Resultate, die auf einen Kathodensprung hindeuten, bisher stets mit Sonden erhalten worden und unterliegen den großen Bedenken, die gegen die Möglichkeit, einen Feldverlauf im Gas mit Sonden auszutasten, bestehen und die oft ausgesprochen worden sind. Es ist zwar versucht worden, die Zuverlässigkeit passend angestellter Sondenmessungen zu verteidigen — so hat z. B. Hr. Westphal darin, daß seine Glühkathodenversuche ebenso wie die Sondenmessungen an kalter Kathode einen Kathodensprung erscheinen ließen, eine Bestätigung für die Zuverlässigkeit der letzteren erblickt — indes braucht man sich nur daran zu erinnern, wie schwierig schon die Phänomene zu beherrschen sind, die sich einstellen, wenn man eine freie Metallfläche in definierter Umgebung als Auffänger einer Kathoden- oder Kanalstrahlung exponiert, um gegen die Brauchbarkeit einer Sonde als Potentialanzeiger in dem von einem Gewebe durcheinander schießender Konvektionsstrahlungen erfüllten Dunkelraum, in dem zudem außerordentlich energische lichtelektrische Einwirkungen von der Art der „Entladungsstrahlen" (Zwischengebiet Ultraviolett-Röntgenstrahlen) tätig sein müssen, äußerst bedenklich zu werden. Einige unter den unten geschilderten Versuchen zeigen besonders anschaulich, wie leicht gerade ein Kathoden„sprung" von einer Sonde vorgetäuscht werden kann. Der Verfasser glaubt daher Sondenresultate ganz ablehnen zu sollen. Andere Methoden zur Feldmessung aber haben nie etwas von einem Kathodensprung erkennen lassen.

Aston[1]), der eine bereits früher von Thomson[2]) angegebene Methode auf dessen Anregung verfeinert benützt, indem er die Ablenkung eines feinen Querkathodenstrahls im elektrostatischen Felde

1) Aston, Proc. Roy. Soc. A. 84, 526, 1911.

2) J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases, 2. Aufl. 1906, S. 531.

vor der Kathode beobachtet, findet ein vollkommen stetiges Hinansteigen der Feldstärke. Gegen die Methode des Querkathodenstrahls ist mitunter eingewendet worden, daß sie negative Raumladungen in den Dunkelraum einführe und damit nach der Entdeckung von G. C. Schmidt[1]) und den Erfahrungen an Glühkathoden den Kathodenfall herabsetze. Während aber schon aus den Versuchen von Schmidt ersichtlich ist, daß der fremde Kathodenstrahl, um die gegebene Entladung merklich zu beeinflussen, eine Stromstärke von derselben Größenordnung haben muß wie sie, ist in den Thomsonschen und Astonschen Versuchen der Querkathodenstrahl von geringer Stromstärke gegenüber der Hauptentladung und seine hohe Geschwindigkeit läßt nur eine bedeutend geringere Raumladungswirkung zu, als sie den langsamen Elektronen aus einer Glühkathode bei gleicher Stromstärke zukäme. Nach den Schmidtschen Zahlen läßt sich schließen, daß ein fremder Kathodenstrahl, der imstande wäre, das Gefälle eines Kathoden„sprungs" bis zur Unwahrnehmbarkeit zu vernichten, die Stromstärke der Hauptentladung um ein Vielfaches übertreffen müßte. Ich kann, unter Berücksichtigung dieser Stromstärken-Verhältnisse, den Einwand der Feldverzerrung durch den Hilfsstrahl bei den Astonschen Versuchen nicht so bedenklich finden, wie Herr E. Brose[2]) es tut.

Die idealste Methode zur Ermittelung des Feldes im Dunkelraum ist ganz kürzlich durch E. Brose eingeführt worden und hat sofort sehr bemerkenswerte Resultate ergeben. Brose benutzt, auf Anregung von Stark, die Gasatome selbst als Meßinstrumente für die Feldstärke, in der sie schweben, indem er die elektrische Aufspaltung ihrer Spektrallinien mißt. Diese Methode, die keinem der bisher besprochenen Einwände unterliegt, insbesondere nichts Fremdes ins Feld einführt, läßt erkennen, daß die Feldstärke gegen die Kathode zunächst ansteigt, ganz in der Nähe der Kathodenoberfläche ein Maximum erreicht und darauf sehr rasch wieder abnimmt. In unmittelbarer Nähe der Kathode findet sich demnach eine negative Raumladung von sehr hoher Dichte. Das ist ganz das Gegenteil von dem, was einen Kathodensprung erwarten ließe, stimmt aber aufs beste mit dem überein, was man wegen der reichlichen Entstehung langsamer Elektronen an der Kathodenoberfläche, von deren Verhalten auch die vorliegende Arbeit im wesentlichen handelt, erwarten möchte. Die Brosesche Methode des Stark-

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 12, 631, 1903.
2) E. Brose, Ann. d. Phys. 58, 731, 1919.

effekts hat offenbar schon jetzt Ergebnisse geliefert, die zum Wesentlichsten und Zuverlässigsten gehören, was über das Dunkelraumfeld bekannt ist.

Versuche.

I. Charakterisierung der hier untersuchten Vorgänge.

3. Zum Zweck der Verstärkung von Wechselstromsignalen sind in den letzten Jahren Vorrichtungen entwickelt und studiert worden, in denen der Eintritt von Elektronen in ein hohes Potentialgefälle, das ihrem Übergang hohe Energie verleiht, durch schwache und mit geringem Energieaufwand hervorzurufende Änderungen eines elektrostatischen Feldes erheblich beeinflußt wird. Diese „Elektronenrelais" benutzen als Elektronenquelle stets einen Glühfaden und die große Schwerfälligkeit, die die heizende Akkumulatorenbatterie dem Apparat verleiht, sowie die sonstigen Nachteile des Glühfadens legten nun den Gedanken nahe, ob sich eine analoge Beeinflussung nicht auch an einer selbständigen Gasentladung mit kalten Elektroden herbeiführen lasse. Die hohe Empfindlichkeit der Glühelektronenrelais beruht darauf, daß die Elektronen den Glühfaden mit sehr geringer Geschwindigkeit und vor allem mit geringer Geschwindigkeitsstreuung verlassen, so daß eine geringe Änderung des bremsenden Potentials bereits einem wesentlichen Teil der stromtragenden Elektronen den Zutritt in den Raum des Hauptgefälles verwehrt oder eröffnet. Der Gedanke war nun, statt dessen die langsamen Elektronen zu benutzen, die die Kanalstrahlen beim Aufschlagen auf die Kathode erzeugen, und die, nachdem sie später den Kathodenfall durchfallen haben, als die „Kathodenstrahlen" der Entladung deren ganzes Zustandekommen beherrschen. Der charakteristische Zug, daß die zu beinflussenden Elektronen von der Entladung selbst erzeugt werden, verleiht dem Verfahren eine Reihe von Eigentümlichkeiten in technischer Hinsicht, die wir hier nur zum Teil berühren — sie macht insbesondere eine Art von Empfindlichkeitsteigerung möglich, die beim einfachen Elektronenrelais mit fester Elektronenlieferung nicht zustande kommen kann. — Vor allem aber hing die Möglichkeit des ganzen Verfahrens davon ab, ob die von den Kanalstrahlen an Metall ausgelösten Elektronen genügend langsam und von so einheitlicher Geschwindigkeit sind, um sich von ebenso kleinen Feldänderungen steuern zu lassen, wie die Glühelektronen. War die natürliche Austrittsgeschwindigkeit dieser Elektronen über mehr als ein Volt verteilt, oder entstand an der Aufprallstelle der Kanalstrahlen mit Notwendigkeit ein „Kathodensprung", so war an eine genügend feine Be-

einflußbarkeit der Vorgänge auf elektrostatischem Wege nicht zu denken. Den Ansichten von Skinner und Westphal, die annehmen, daß der Kathodensprung durch die Raumdichte reflektierter Kanalstrahlteilchen entstehe — also an einer von Kanalstrahlen getroffenen Fläche mit Notwendigkeit auftrete — standen die Messungen von Baerwald[1]) gegenüber, nach denen der weitaus größte Teil der Elektronen die bestrahlte Fläche mit Geschwindigkeiten unter 1 Volt verläßt. Tatsächlich war das Verfahren durchführbar und die dabei gemachten physikalischen Erfahrungen sind der Inhalt dieser Darstellung.

II. Grundversuch. (Beeinflussung der Klemmenspannung der Entladung.)

4. Um die von den Kanalstrahlen erzeugten Elektronen genügend beeinflussen zu können, müssen sie an einer Stelle entstehen, die

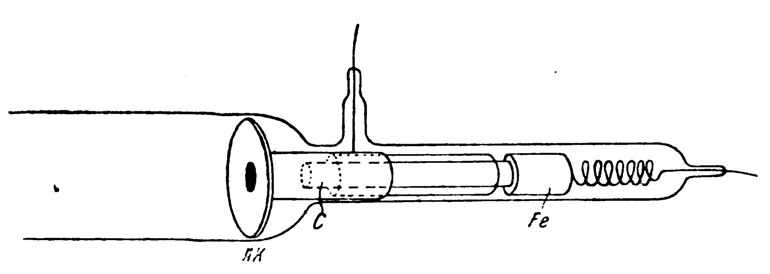


Fig. 1.

vor dem Eingreifen des Kathodenfalls gut geschützt ist. Um mit ihnen die Entladung zu beeinflussen, müssen sie andererseits, sobald das Hilfsfeld ihren Austritt erlaubt, sofort in den Kathodenfall eintreten können. Man wird also die Kanalstrahlen der Entladung durch eine durchlöcherte Kathode auf eine nahe hinter der Kathode liegende Metallfläche auftreffen lassen, zu der nur noch ein kleiner Teil der vor der Kathode bestehenden Feldstärke hindurchgreift. Die durchsichtigste Anordnung ergibt sich an einer Scheibenkathode (*AK* Fig. 1), an der sich bekanntlich, wenn sie in einem eng anliegenden Glasrohr bei höherem Vakuum betrieben wird, der ganze Entladungsvorgang — Auftreffen der Kanal-, Entstehung der Kathoden-Strahlen — in der Mitte zusammenzieht.

Ein scharf begrenztes, wenige Millimeter breites Kathodenstrahlenbündel verläßt dann, in Luft bläulich sichtbar, die Kathodenmitte. Wir durchbohren demnach die Kathodenmitte mit einer kreisförmigen

1) H. Baerwald Ann. d. Phys. **41**, 643, 1913.

Öffnung, die den Kanalstrahl durchläßt und stellen ihm in einiger Tiefe die Oberfläche eines Metallstiftes entgegen. Diese Oberfläche wird nun von den Kanalstrahlen bombardiert und zum Ausgangspunkt der Elektronen, die bestimmt sind, in den Kathodenfall einzutreten und als Kathodenstrahlen die Entladung aufrecht zu erhalten. Wir nennen den Teil, der diese Funktion hat, von nun an die „Zentralkathode" C, die durchlöcherte Scheibenkathode nennen wir „Außenkathode" AK. C ist hier, um den Abstand von der Oberfläche von AK variieren zu können, als Stift ausgebildet, der, bis auf 1 cm an seinem vorderen Ende, in ein Glasrohr eingehüllt ist, und dadurch isoliert in einem an der Rückwand von AK angelöteten Metallrohr gleitet. Ein magnetisch von außen angreifbarer Eisenkern Fe am hintereren Ende von C, wie in dem in der Zeichnung dargestellten Beispiel, oder ein am hinteren Ende von C befestigter dünner Draht, der auf einer mit einem Schliff gedrehten Rolle sich aufwickeln läßt, erlauben, C im Vakuum zu bewegen und so die Tiefe der wirksamen Oberfläche unter AK beim selben Gasinhalt zu verändern. Diese Tiefe (weiterhin mit x in Zentimeter bezeichnet) läßt sich an einer auf C eingeritzten Skala ablesen. Um C zu einer möglichst ergiebigen Elektronenquelle gegenüber AK zu machen, ist C meist aus Aluminium, AK aus einem weniger positiven Metall angefertigt.

5. Das Rohr werde nun durch den Gleichstrom einer Influenzmaschine betrieben und C wenige Zentimeter unter AK gestellt. Zur Beeinflussung der Elektronen von C dient eine Potentialdifferenz zwischen C und AK, die etwa mit Hilfe einer kleinen Akkumulatorenbatterie hergestellt wird. Wir bezeichnen diese Hilfsspannung, in Volt gemessen, weiterhin stets mit Φ und geben als Vorzeichen stets das der elektronenliefernden Seite C. Ist also Φ positiv, d. h. C positiv aufgeladen gegen AK, so werden Elektronen, die an C erzeugt sind, von C wiederum angezogen und, wenn die Spannung hoch genug ist, ganz zurückgehalten. Die Entladung vor AK wird also eines wesentlichen Teils ihrer Kathodenstrahlen beraubt und muß, nach den Vorstellungen, die man sich von der großen Rolle der Kathodenstrahlen bei der Leitfähigkeitserzeugung im Gas macht, in ihrem Zustandekommen wesentlich behindert sein.

6. Man findet nun experimentell zunächst das qualitative Ergebnis, daß tatsächlich durch eine Hilfsspannung, die gegen die Betriebsspannung sehr klein ist, das Verhalten der gesamten Entladung wesentlich verändert werden kann. Ist Φ positiv, so wird die Entladung härter, der Dunkelraum verlängert sich und bei passender Einstellung

von C kann man die Einwirkung ohne weiteres mit der Parallelfunkenstrecke nachweisen. Der erste grobe Versuch, bei dem ein Φ von 100 Volt angelegt wurde, ergab beispielsweise

für Φ — eine Parallelfunkenstrecke von 0,4 cm
„ $\Phi +$ „ „ „ 0,8 „

Die Potentialänderung von 200 Volt in der Kathode veränderte also die Betriebsspannung um etwa 10000 Volt.

7. Der Wettstreit der Felder. In der Tat vermögen indes schon Potentialdifferenzen von einigen Volt die entscheidende Veränderung herbeizuführen, wenn das Feld des Kathodenfalls von der Oberfläche der Zentralkathode genügend abgeschirmt wird. Man erreicht dies am einfachsten, indem man C tief einsenkt.

Die Figuren 2 geben ein schematisches Bild davon, wie die Potentialverhältnisse an der Kathode zu denken sind. 2a zeigt in einem Schnitt die Äquipotentialflächen: vor der Außenkathode, dem hohen Potentialgefälle entsprechend, sehr eng liegend, werden sie in die Öffnung der Außenkathode hineingedrängt, deren zylindrischer Ansatz zunächst unbegrenzt sei. Der Anschaulichkeit halber werden wir weiterhin stets zunehmenden negativen Potentialen zunehmende positive Ordinaten zuordnen — die Elektronen, mit denen wir zu tun haben, gleiten dann stets in Richtung abnehmender Potentiale. Nach dieser Festsetzung besteht dann im Zylinder von AK ein Tal des Potentials, dessen Ränder stets das Potential von AK haben, das sich aber nach vorne zu ständig vertieft, um schließlich in den steilen Absturz vor der Kathode überzugehen. Die Sohle dieses Tals, das auf der (in 2a punktierten) Mittellinie der Kathode herrschende Potential, hat also den in 2b angegebenen Verlauf.

Wird der Zylinder durch die C-Fläche abgeschlossen und C mit AK verbunden, so ist $\Phi = 0$, und die Sohle wird noch etwas hochgezogen, so daß sie bei C den Potentialwert von AK erreicht (gestrichelt). Ein in C befreites Elektron geringer Geschwindigkeit wird also auf jeden Fall, im Tal abwärts gleitend, in den hohen Kathodenfall geraten und, als Kathodenstrahl vorwärts geschleudert, in der Entladung wirksam werden. Im Fall $\Phi = 0$ werden somit die erzeugten Elektronen im wesentlichen auch ausgenutzt werden, er dient passend als Normalfall.

Negative Aufladung von C gegen AK kann zu nichts Besonderem Anlaß geben, man wird nur einige Elektronen, die sich sonst (für $\Phi = 0$) an die Wände verloren hätten, noch herausschleudern.

Wird C gegen AK positiv gemacht, so wird die Talsohle flacher und schließlich wird — Kreispunkt in 2b, Potentialverlauf punktiert — ein Zustand eintreten, indem sie von C an zunächst sogar ansteigt. 2c zeigt die Äquipotentiallinien für diesen Fall und veranschaulicht, daß ein Potentialsattel entsteht. In diesem Fall sind die Elektronen

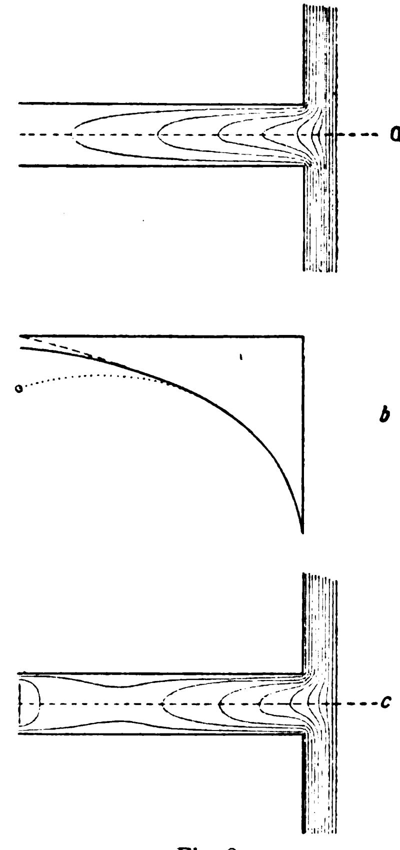


Fig. 2.

auf ihre Eigengeschwindigkeit, mit der sie erzeugt werden, angewiesen, um gegen den Anstieg anlaufen und dann entwischen zu können. Wird C so weit positiv gemacht, daß die Anstiegshöhe die Voltgeschwindigkeit der Elektronen, also wenige Volt, überschreitet, so werden die C-Elektronen von der Entladung ferngehalten. Werden — wie es bei dieser Anordnung der Fall ist — an den C umgebenden Wänden von

AK noch Elektronen erzeugt (der stets etwas diffuse Kanalstrahl trifft auch die Zylinderwände), so werden diese in die um C entstandene Potentialsenke hinabgleiten und von C aufgefangen werden. C hält also nicht nur die eigenen Elektronen fest, sondern saugt noch fremde Elektronen an — seine Stromabgabe muß sich bei wachsenden positiven Potentialen in eine Aufnahme verwandeln. Als charakteristischen Punkt für diesen Übergang benutzen wir weiterhin den, wo beide Vorgänge sich das Gleichgewicht halten, C also stromlos ist. Es ist — besonders an Hand der Zeichnung 2b — klar, daß dieser Grenzfall umso höhere positive Spannungen an C erfordert, je weiter man mit C vorrückt.

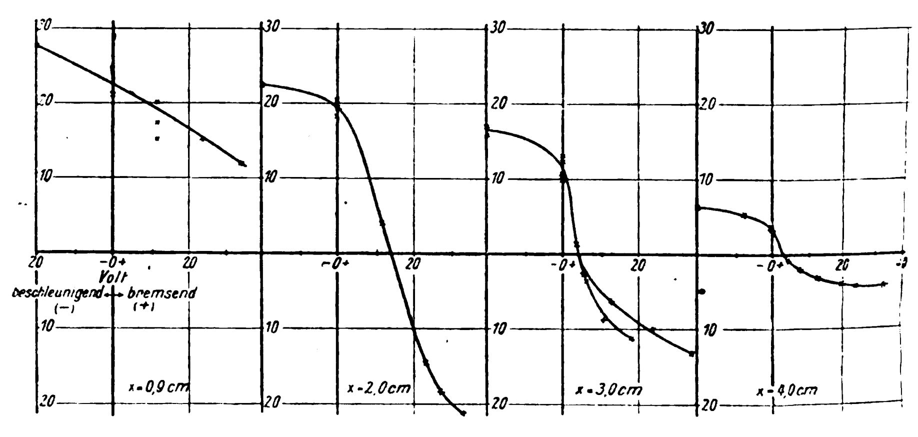


Fig. 3.

8. Eine typische Meßreihe. Die Figuren 3 zeigen eine typische Meßreihe. Der Strom von C, i_c ist als Funktion von Φ dargestellt. Die Einzelkurven gehören zu wachsender Tiefe x des C unter der Außenkathodenfläche. Der Durchmesser der Öffnung in AK war 5 mm, der Außendurchmesser der Außenkathode 25 mm. AK ist Messing, C Aluminium, die Messung geschieht in strömendem H_2 (Palladiumrohr mit windgeschützter Flamme als Quelle, langsam laufende durch längere Leitung wirkende Gaede-Quecksilberpumpe saugt ab). Die Stromquelle war eine Toeplersche Influenzmaschine, die Einheit der Stromstärke, die mit Drehspulinstrument gemessen wurde, ist 5×10^{-5} Amp. Abszisse ist Φ in Volt.

Vergleicht man zunächst die bei verschiedenen Tiefen von C beobachteten Ströme für $\Phi = 0$ oder überhaupt die Größe der in den

Einzelkurven vorkommenden Ordinaten, so ergibt sich das ohne weiteres verständliche Bild, daß die Wirkung mit wachsender Tiefe von C abnimmt. Man übersieht dies, indem man etwa i_c für $\Phi = 0$ als $f(x)$ aufträgt, was in Fig. 4 geschehen ist. Die von C übernommene Stromlieferung nimmt danach mit wachsender Tiefe erst langsam, dann rascher ab — der Verlauf hat nicht den Typus einer statistischen Abnahme der Teilchenzahl, sondern erinnert mehr an Reichweitenerscheinungen. Er ist, in dieser Weise gewonnen, natürlich zunächst praktisches Ergebnis für die Benutzung der Anordnung und dürfte, selbständig genommen, nicht als Anzeige über die Absorption von Kanalstrahlen dienen, da der Charakter der Entladung vor AK auch

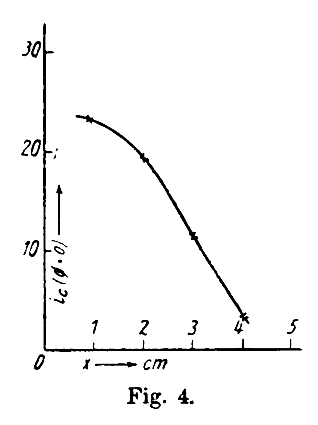


Fig. 4.

für $\Phi = 0$ von der Tiefe, in der C liegt, nicht völlig unabhängig ist. (Die Größenordnung der Tiefe, bis zu der sich das Vordringen der Kanalstrahlen verfolgen ließ, zeigte niemals Abweichungen von dem, was nach den bekannten Feststellungen W. Wiens zu erwarten war.)

Man entnimmt dieser Kurve, daß man, um die Entladung kräftig zu beeinflussen, praktisch nicht viel tiefer als bis zum Beginn des linearen Abstiegs, hier also etwa auf $x = 2{,}0$ cm gehen wird.

Der Erwartung gemäß verändert ein beschleunigendes Feld (Φ negativ) die Abgabe von C nicht wesentlich. Der Strom nimmt, in allen Fällen, um einen kleinen Bruchteil zu.

Die eigentliche Prüfung aber für das, was wir uns für die Beeinflussung langsamer Elektronen zurechtlegten, bildet der Verlauf bei bremsenden Potentialen (Φ positiv), bei dem das Hilfsfeld dem von außen kommenden entgegenarbeitet. Die Stromabgabe geht hier rasch zurück, und zwar um so rascher, je tiefer C liegt, je geringer

also die vom Kathodenfall aus hereingreifende Feldstärke ist. Der oben besprochene Punkt der Stromumkehr liegt

für $x = 0{,}9$ cm noch außerhalb des beobachteten Bereichs: über 40 Volt
$x = 2{,}0$ cm bei 15 Volt
3,0 cm „ 4,5 „
4,0 cm „ 3,0 „

er geht also mit wachsender Tiefe asymptotisch auf einen Wert von wenigen Volt, kleiner als 3 Volt herunter. Im letzten Beispiel ist zu erkennen, daß schließlich wieder ein konstanter Stromwert eintritt.

Nach diesem Verhalten müssen die von den Kanalstrahlen erzeugten Elektronen Geschwindigkeiten haben, die höchstens wenige Volt betragen. Sie sind also offenbar mit so geringer Geschwindigkeit entstanden und sind auch beim Verlassen der von den Kanalstrahlen getroffenen Fläche nicht durch einen „Kathodensprung“ beschleunigt worden.

9. Wir präzisieren das letztere noch näher. Wie wir gleich sehen werden, trägt in 3,2 cm Tiefe die Innenkathode bei $\Phi = 0$ noch $^1/_3$ des Gesamtkathodenstromes. Die Kanalstrahlendichte auf ihr, deren Oberfläche beträchtlich kleiner ist als die der Außenkathode, ist also keinesfalls klein — es kann also das Fehlen eines Kathodensprungs an C nicht darauf geschoben werden, daß sich wegen abnorm geringer Kanalstrahlendichte die sonst vorausgesetzte Raumladungsschicht vor ihr nicht ausbilden könne. Nach Skinner und Westphal ist der Kathodensprung von der Größenordnung des halben Kathodenfalls; da wir etwa 10000 Volt am Rohr haben, hätten wir also einen Kathodensprung von einigen Tausend Volt zu erwarten. In der Tat genügen indes 4 Volt, um die Elektronen von C zurückzuhalten. Ich sehe keine Möglichkeit, mit diesen Vorgängen die Annahme eines Kathodensprungs zu vereinigen. Wir kommen auf Vorgänge, durch die er bei Sondenbeobachtung leicht vorgetäuscht werden kann, unten zurück.

10. Das Eintreten der Stromumkehr beweist, daß C noch Elektronen aus der Umgebung ansaugt. Dies führt, da wir oben erwarteten, daß die Innenfläche des Kanals in AK solche abgeben werde, auf die Frage nach der Stromverteilung zwischen AK und C. Fig. 5 zeigt beide Ströme und ihre Summe, den gesamten durch das Rohr gehenden Entladungsstrom. Der Außenkathodenstrom erweist sich als Spiegelbild des Innenstroms, die Summe beider bleibt nahezu konstant, — sie geht mit wachsendem Φ mit stärkerer Zurückhaltung der von C kommenden Elektronen, in gerade wahrnehmbarem Betrage zurück. Hin-

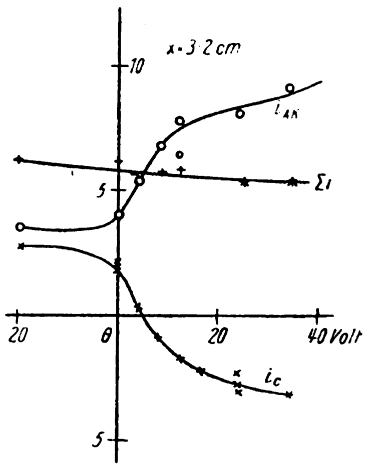


Fig. 5.

gegen ändert sich die Härte des Rohres stark, — es wurde etwa beobachtet (Siemens & Halskesches statisches Voltmeter — aufrechtstehende Quadrantenanordnung mit Zeigerablesung), $x = 1$ cm

Φ	V
— 30 Volt	14 600 Volt
+ 30 „	24 600 „

also eine Zunahme der Spannung auf das 1,7 fache. Auch dies Verhältnis V_+/V_- ändert sich mit der Tiefe x; es ergab sich z. B. in einer Meßreihe:

x	V_+/V_- beob.	V_+/V_- Mittel
0,5 cm	1,08; 1,03; 1,06;	1,06
1,0 „	1,6 ; 1,7	1,65
1,5 „	1,3 ; 1,3	1,3
2,0 „	1,25; 1,20	1,23
3,0 „	1,13; 1,04; 1,16	1,11

Die Einwirkung hat also ein Maximum, wie in beistehender Kurve (Fig. 6) veranschaulicht ist — man würde für praktische Zwecke wenn man auf 30 Volt beschränkt ist, hier also auf 1 cm Tiefe einstellen, um die Härte möglichst ausgiebig zu verändern. Das Zustandekommen des Maximums ist nach den Kurven 3 ohne weiteres verständlich: die umgesteuerte Elektronenmenge wird nach vorne, für

kleinere x, immer größer, — die festgehaltene Bremsspannung von 30 Volt reicht aber, zwar bei größerer Tiefe hin, alle Elektronen zurückzuhalten, bei Lagen in der Nähe der Kathodenoberfläche aber — wo die Φ-i_0-Charakteristik (Fig. 3) immer flacher wird — vermag sie in der Konkurrenz mit dem Feld des Kathodenfalls nur noch einen Bruchteil des Stroms umzulenken. Zu möglichst starker Beeinflussung solch harter Röhren wird man also immerhin versuchen, mit C soweit nach vorne zu gehen, als die zur Verfügung stehende Hilfsspannung nur erlaubt.

11. Das hier beobachtete Verhalten von Strom und Spannung ist durch den hohen inneren Widerstand der Stromquelle (Influenz-

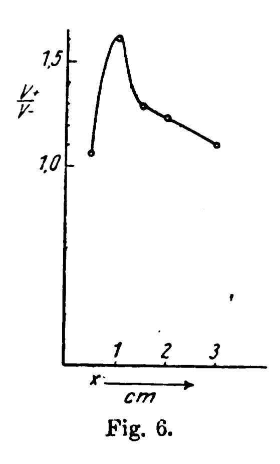


Fig. 6.

maschine) diktiert. Da der äußere Widerstand des Rohrs demgegenüber nicht in Frage kommt, arbeitet die Maschine mit konstantem Strom und, was den veränderten Bedingungen im Rohr nachgibt, ist die Spannung. Die scheinbare Widerstandserhöhung des Rohrs bei bremsendem Hilfsfeld kann auch so aufgefaßt werden, daß sich der Kathodenfall vergrößert, um trotz des Gegenfeldes eine Elektronenlieferung von innen zu erzwingen, die hinreicht, um den Gesamtstrom von der Kathode auf dem durch den inneren Widerstand der Influenzmaschine festgelegten Betrag zu erhalten.

12. Die eben geschilderte Methode, den betrachteten Vorgang zu Spannungsänderungen einer harten Röhre zu benutzen, kann zu verschiedenen praktischen Anwendungen dienen. So zeigt Fig. 7 ein Braunsches Rohr nach diesem Prinzip. Der in der Kathode K erzeugte Kathodenstrahl passiert hinter der Anodenblende A das Feld

eines kleinen Stahlmagneten M, der ihn auf den Schirm S umlenkt. Man legt in K ein Hilfsfeld Φ an, das in den empfindlichsten Teil der Charakteristik führt (für 3b also etwa 15 Volt) und superponiert darüber den Wechselstrom. In den Versuchen, die seinerzeit nur zu einer kurzen Orientierung dienten, konnte z. B. der Fleck mit einer Spannungsänderung von 6 Volt in K über die ganze Breite von S (10 cm) fortgeführt werden. Die Empfindlichkeit ist also sehr befriedigend. Wie es mit einigen anderen für bestimmte Anwendungen wichtigen Eigenschaften (Trägheit, Stromverbrauch in K, Möglichkeit von Lissajous-Figuren, — da die Ablenkbarkeit nicht konstant ist —) steht, soll noch untersucht werden.

13. Einfluß des Gasinhalts. Die Art des Gases ist für den Beeinflussungs-Vorgang sehr wesentlich. Die Wirkung ist in Luft um ein

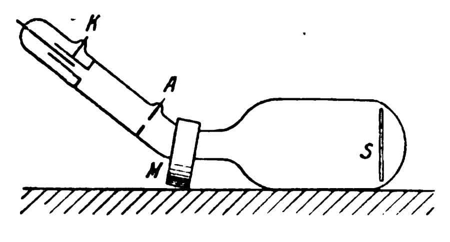


Fig. 7.

Vielfaches kleiner als in Wasserstoff. Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß die im Hilfsfeld gesteuerten Elektronen, sollen sie fähig sein, als Kathodenstrahlen die Entladung stark zu beeinflussen, frei bleiben müssen. In einem elektronegativen Gas aber, wie dem Sauerstoff der Luft, werden sie bald, an Moleküle angelagert, zu schweren materiellen Trägern. Besonders empfindlich in dieser Beziehung waren die weiterhin zu schildernden Röhren mit hohem Strom, eine kleine Verunreinigung des Gases kann hier die Empfindlichkeit ganz vernichten. Statt einer kontinuierlichen Einwirkung des Hilfsfeldes auf die Entladung tritt gern eine Neigung zum Umschnappen zwischen verschiedenen Entladungsformen, zu unstetigen Änderungen mit Hysteresis, ein, so daß man leichte Verunreinigungen mitunter zunächst an unreiner Reproduktion des zu verstärkenden Tones erkennt. Die jetzt aus der Hochvakuumtechnik der Verstärker- und Senderöhren geläufigen Verfahren reichen aber bei weitem hin, auch hier die nötige Reinheit zu gewährleisten. Jede der weiterhin zu erwähnenden Versuchsröhren wurde, bei den für Kalium bestimmten Röhren unter Vor-

schaltung flüssiger Luft, mehrere Stunden auf einige hundert Grad erhitzt und gepumpt.

III. Beeinflussung der Stromstärke einer selbständigen Entladung.

14. Um den Vorgang für Verstärkerzwecke zu gebrauchen, mußten die Bedingungen so verändert werden, daß das, was sich mit dem Hilfsfeld änderte, die Stromstärke der Entladung war. Die wichtigste Vorbedingung dafür, kleiner innerer Widerstand der Stromquelle, ist ohne weiteres erfüllt, wenn man das Rohr, wie für die Praxis selbstverständlich, mit einer Batterie speist. Für gute Verstärkerwirkung muß bekanntlich der Rohrwiderstand im Gesamtkreis dominieren.

Die weiteren Versuche handelten demnach von Röhren, die bei einer Spannung von der Größenordnung des normalen Kathodenfalls mit Batterien betrieben wurden.

Der Teil der Versuche, der zunächst zu einem praktischen Ergebnis führte, suchte die Verhältnisse, die in den eben beschriebenen Versuchen an der Kathode herrschten, mittels eines besonderen Kunstgriffs nachzuahmen: In der eben beschriebenen Anordnung war von der Tatsache Gebrauch gemacht worden, daß bei niedrigen Gasdrucken, etwa einigen hundertsteln mm, Kanal- und Kathodenstrahl sich in der Kathodenmitte zusammenziehen, so daß der Entstehungsort der Kathodenstrahlen klein und wohldefiniert und damit leicht der Wirkung des Hilfsfeldes zu unterwerfen war. Nunmehr sollten aber diejenigen Drucke angewendet werden, bei denen die Betriebsspannung einer selbständigen Entladung ein Minimum wird, — was im allgemeinen bei einem Druck von einigen mm eintritt. Bei diesem Drucken ist von solcher Konzentration des kathodischen Vorgangs keine Rede mehr. Ferner war anzunehmen, daß die Umsteuerung der Elektronen durch die schwachen Hilfsfelder bei höheren Gasdrucken, in denen die freien Weglängen so klein sind, daß Zusammenstöße mit den Gasmolekülen bereits im Hilfsfeld eine Rolle spielen, wesentlich verschlechtert werden mußte. Das sprach dafür, so geringe Drucke zu nehmen, als sich mit den gegebenen Spannungen nur erreichen ließ. Um in beiden Punkten abzuhelfen, wurde in folgender Weise ein Magnetfeld zur Hilfe genommen.

A. Magnetische Konzentration der Entladung.

15. Man erreicht eine scharfe Konzentration der Entladung und gleichzeitig eine weitgehende Herabsetzung der bei niedrigen Drucken

notwendigen Brennspannung, indem man die Kathode als Zylinder ausbildet und über ihre Oberfläche, parallel zur Zylinderache, magnetische Kraftlinien streichen läßt. Diese Wirkungen sind bereits seit längerer Zeit durch Plücker, Stark[1]) u. a. studiert worden. Nach einigen Versuchen erschien es am zweckmäßigsten, die Kraftlinien noch einmal in der Kathode durch Eisenkerne zusammenzufassen, — ein Verfahren, das bereits Strutt[2]) benutzt hat.

Eine erste Reihe von Versuchen diente dazu, die Umformung

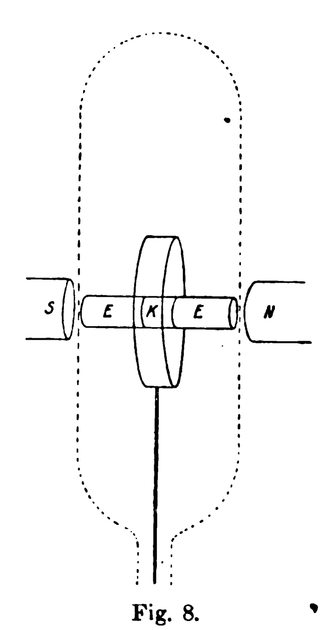


Fig. 8.

einer normalen Entladung zwischen Anode und einfacher Kathode durch das Magnetfeld allein zu untersuchen, ohne zunächst eine weitere Beeinflussungs-Elektrode einzuführen.

Alle Elektroden werden rotationssymmetrisch (Fig. 8). Die Kathode K ist etwa ein Aluminiumzylinder, der konaxial zwischen den zwei Eisenzylindern E, E liegt, die Anode ein mit ihr konaxialer Ring.

Von außen sind die Pole eines Magneten NS an E und E herangerückt, die ihm als Polschuhe dienen, so daß die Kraftlinien in

1) Plücker, Ann. d. Phys. **108**, 88, 1858; J. Stark, Ann. d. Phys. **12**, 31, 1903.

2) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **89**, 68, 1913.

und vor K konzentriert werden. Eine derartige Lampe erlaubt, bei einem Vakuum von $^1/_{100}$ mm und weniger, dem ohne Magnetfeld, nach den Parallelfunken beurteilt, eine Klemmenspannung von Zehntausenden Volt entspricht, mit einigen hundert Volt einen Entladungstrom von mehreren Hundertstel Amp. zu erzielen. Fig. 9 zeigt, wie Strom und

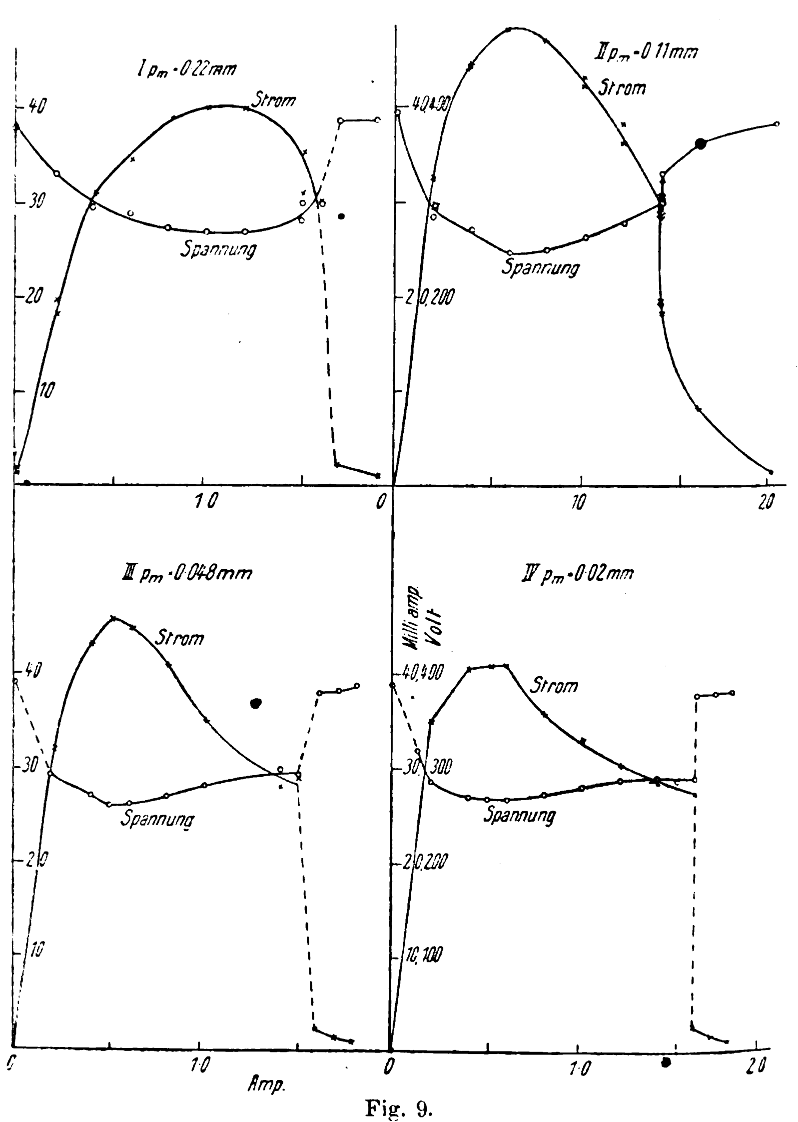


Fig. 9.

Spannung bei verschiedenen Drucken vom Magnetfeld abhängt. Der Gasinhalt war Luft mit dem von Pumpe und Mc Leod stammenden *Hg*-Dampf (der bei diesen Drucken spektral überwiegt), Kathode Aluminium, als Maß des Magnetfelds ist der Strom im Elektromagneten in Amp. gegeben, Stromquelle für das Rohr sind kleine Akkumulatoren. Strom und Spannung sind mit Drehspulinstrumenten beobachtet.

Am Verlauf der Kurven ist das Wesentliche, daß das Magnetfeld die Entladung zunächst ungeheuer erleichtert, dann wenig beeinflußt

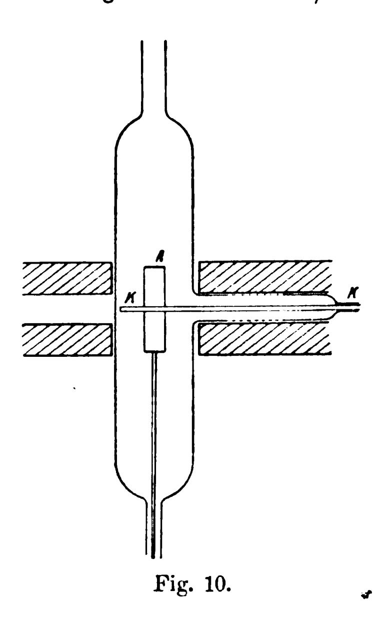


Fig. 10.

und schließlich bei einem bestimmten Absolutwert abschneidet. Der Einfluß tritt umso reiner hervor, je niedriger der Gasdruck, je weiter also die Entladung davon entfernt ist, um auch ohne Magnetfeld bestehen zu können.

16. Das Aussehen der Entladung wird bei höheren Drucken vor allem durch eine Kontraktion des gesamten Glimmlichtphänomens bestimmt. Je größer die Bedeutung des Magnetfeldes wird, d. h. je stärker es ist und je niedriger der Druck, desto mehr konzentriert sich die Leuchterscheinung in der Äquatorialebene des Magnetfelds. Dies zeigt sich auch dann, wenn man die Pole relativ abrückt und als Kathode einen einfachen Draht verwendet. (Fig. 10). Hier sind unmittelbar die durchbohrten Pole eines Rhumkorff-Magneten verwen-

det. Die Kathoden-Zuleitung geschieht durch den rechten Pol hindurch, die Kittstelle k des Kathodendrahts ist, um sie vor der sehr starken Erwärmung durch die Entladung zu schützen, an das Ende eines etwa 10 cm langen Seitenröhrchens verlegt, das im rechten Eisenkern steckt. Durch den linken Pol wird mittels Fernrohrs die Kontraktion des Kathodendunkelraums verfolgt. Dem hereinrückenden Glimmlicht folgt stets das positive Licht von der Anode her nach. Bei mittleren Gasdrucken bringt etwa ein schwaches Magnetfeld die Entladung zum Einsetzen, läßt aber zunächst nur das Glimmlicht entstehen, ein stärkeres läßt aus dem Anodenring positives Licht hervorwachsen. Bei Drucken von hundertsteln und tausendsteln mm Hg aber schneidet das wachsende Magnetfeld die Entladung bereits wieder ab,

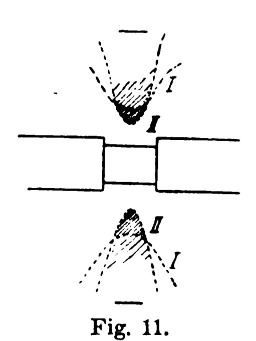


Fig. 11.

bevor sich ein positives Licht entwickeln kann. Die Entladung bietet bei diesen Drucken einen sehr charakteristischen Anblick: sie besteht lediglich aus einem Glimmring, dessen innere Grenzen das Aussehen von Hyperbelästen bieten. Die Intensität ist um so mehr am Scheitel konzentriert, je schmäler und enger der Ring wird. Fig. 11 deutet die Querschnitte zweier solcher Ringe an. II entspricht höherem Magnetfeld. Die für II gültige Intensitätsverteilung ist dunkel für hell angedeutet. Ebenso wie Strom und Spannung, entspricht auch die Helligkeit des Gasleuchtens dieser Entladung bei hundertsteln mm dem Verhalten eines Geißlerrohrs bei einigen mm Druck. Im Wasserstoff, der Hg-Dampf enthält, überwiegt völlig der Farbton der Quecksilberlampe[1].

1) Bei merklichem H_2-Druck entwickeln sich daneben leicht intensive rote Lichter, die neben den grünen liegen oder durch sie hindurchgreifen. Solch doppelte Schichten im Gasgemisch sind bereits mehrfach beschrieben, — sie bieten sich hier, in sehr scharfer Zeichnung, großer Trennung und kontrastierenden Farben, der Beobachtung besonders deutlich dar.

Neben dem Glimmring entwickelt sich bei höherem Magnetfeld eine ebenso gefärbte, ganz schmale Scheibe aus der Anode, deren innere Grenze zunächst nach innen wandert. Überschreitet man das Magnetfeld, bei dem der Strom abstürzt, die Spannung wieder zu wachsen beginnt, so verschwindet der Glimmring, die zarte Scheibe bleibt und zieht sich weiterhin, während der schwache Reststrom abnimmt, mit dem inneren Rande wieder nach außen, um gleichzeitig mit dem Strom gänzlich zu verschwinden. Man hat den Eindruck, als vernichte das

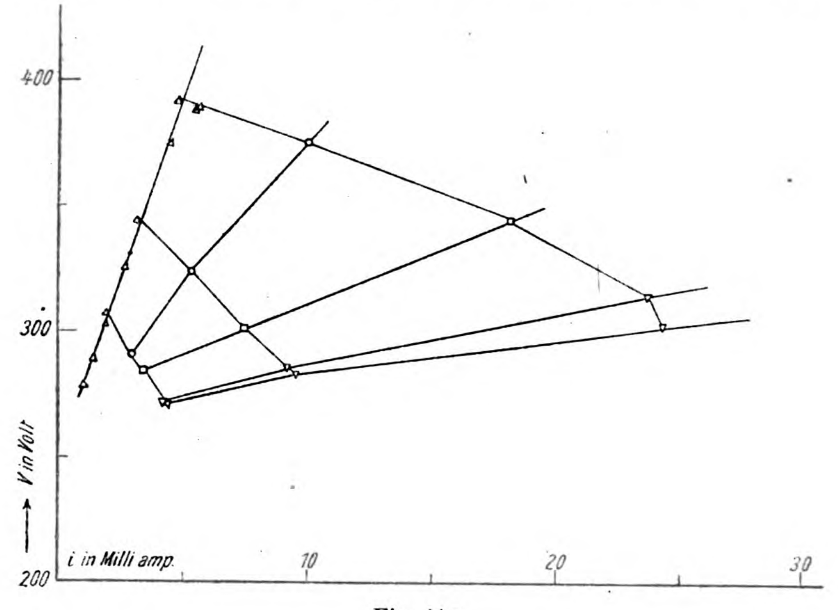


Fig. 11a.

zu starke Magnetfeld in immer größerem Umkreise die Bedingungen, unter denen eine leuchtende Entladung möglich ist.

17. Die Charakteristik der magnetisch beeinflußten Röhren behält den bekannten Typus bei. Der Einfluß des Feldes zeigt sich vor allem in einer Senkung des ansteigenden Astes. Fig. 11a zeigt ein Beispiel, das den feldlosen Fall mit einschließt, Fig. 11b eines, bei dem — für die vorliegende Batteriespannung — erst mit Magnetfeld Stromdurchgang zu erzielen war. In bekannter Weise ist die Klemmenspannung V (in Volt) als Funktion des Entladungsstromes i (in Milliampère) aufgetragen. An den einzelnen Kurven ist, als Anhaltspunkt für die Feldstärke, die Stromstärke J des Magnetisierungsstromes an-

gegeben. Die quer zu den Charakteristiken liegenden dünneren Linien verbinden Versuchspunkte gleichen äußeren Widerstands. Die Charakteristik wird durch das Feld heruntergedreht. Die Wirkung verlangsamt sich bei höheren Feldern und es wurde niemals beobachtet, daß sich der beobachtete Teil des ansteigenden Astes in einen fallenden hätte verwandeln lassen. Vielmehr gelangte man stets nur bis zu einer gewissen geringen Steignng an die Horizontale heran, — bei geringeren Drucken zeigte sich mehrfach, daß das Magnetfeld, ehe es die Charak-

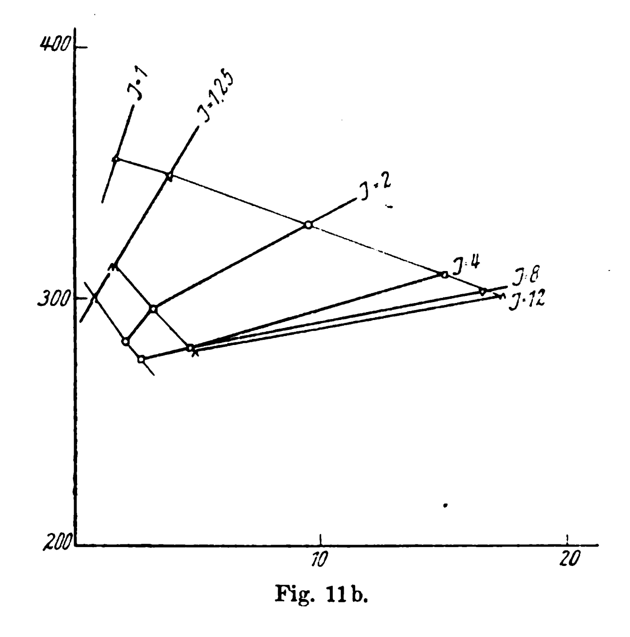


Fig. 11 b.

teristik in eine fallende verwandelt hätte, die Ausblasewirkung (s. Fig. 9) ausübte.

18. Eine andere Leuchterscheinung, die nähere Untersuchung verdienen wird, zeigt sich bei höheren Drucken, etwa solchen, bei denen auch schon ohne Magnetfeld eine Entladung bestehen bleibt, in einem Teil der Entladung, der vermutlich als positives Licht anzusehen ist. Man hat dann in H_2 eng um die Kathode einen engen weißrötlichen Ring, auf den nach außen, leicht abgesetzt, eine rosafarbene Scheibe folgt, die sich bis zur Anode erstrecken kann. Kontrahiert man die Entladung langsam mit dem Magnetfeld, so zerfällt bei ganz scharfen Werten des Magnetfeldes die rötliche Scheibe in ein System von gebogenen Speichen, wie es Figur 12 (dunkel für hell) andeutet. Dabei ist

angenommen, daß man von N nach S, also in der Richtung der Kraftlinien blickt. Die Einzelspeichen setzen am Innenring stets tangential an. Sie werden leicht unscharf und vergehen wieder in der allgemeinen Scheibe, sobald eine der Variabeln etwas geändert wird. Innerhalb des schmalen Bereichs von Magnetfeldern, in dem sie existieren, bewegen sie sich stets mit wachsendem Feld im Sinn wachsender Krümmung. In dem ersten Rohr, in dem sie beobachtet wurden, erschienen sie stets bei der Feldstärke, bei der in höherem Vakuum die Entladung zusammenbricht. Dieser Zusammenhang scheint indes nicht wesentlich zu sein. Dies erste Rohr besaß einen Schliff, enthielt also Fettdampf. In späteren Röhren, die nur Glas und Metall enthielten und ausgeheizt waren, zeigte sich, daß es nicht nur eine, sondern mehrere ausgezeichnete Feldstärken gibt.

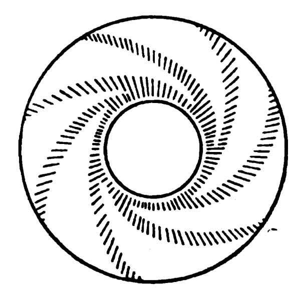


Fig. 12.

Vielfach bleibt die Struktur undeutlich, man bemerkt nur, daß beim Hinweggehen über eine bestimmte Feldstärke azimutale Verschiedenheiten auftauchen und wieder verschwinden. Dann ergibt etwa nur eine von den Feldstärken die Speichen klar getrennt. Vielfach bilden sich aber auch bei mehreren aufeinander folgenden Feldstärken völlig klare Spiralen aus. So traten sie z. B. in einem Fall stets bei den Stromstärken 2,1; 2,7; 3,3 Amp. im erregenden Feldmagneten auf. Die Speichen stehen bei jeder folgenden Form enger. Ob die Speichenzahl jeweils um eine oder um zwei steigt, ist nicht mit Sicherheit anzugeben, da ein Teil stets durch den Magneten verdeckt war, anscheinend ist es eine. Die Zahl war hier für die Mittelform 10, sicher zwischen 8 und 12. Liegt der Anodenring exzentrisch zur Kathode, so stehen sie enger, wo der Ring näher ist.

19. Die Deutung der Erscheinung ist nicht sicher zu geben. Sowohl der Annahme, daß die Speichen die Spur bewegter Entladungsträger, wie, daß sie Schichten seien, steht der beobachtete Krümmungs-

sinn entgegen. Auf jeden Fall muß eine ganzzahlige Unterteilung des Umfangs in den Kathodenerscheinungen zugrunde liegen, die sich nur bei bestimmten Feldstärken bilden kann. Ihr Zustandekommen ist nicht schwer zu verstehen. An der Kathodenoberfläche bestehen aufeinander senkrechte elektrische und magnetische Felder, — wäre sie eben (Fig. 13a), so würden die Elektronen die bekannten Zykloidenbahnen beschreiben, falls sie von einem bevorzugten Punkt A ausgingen. Nehmen wir an, auch auf dem Umfang der Zylinderkathode bestehe aus irgendeinem Grunde ein solcher Punkt, so wird hier die Zykloidenreihe um den Umfang herumführen (Fig. 13b). Bei bestimmten Feldern wird gerade wieder ein Fußpunkt auf den Ausgangspunkt fallen und der ganze Kathodenumfang in eine Reihe von Gebieten gleicher elektrischer Bedingungen unterteilt sein, die, da das Kathodengebiet immer bestimmend ist, auch eine diskrete Unterteilung der nach außen hin daran an-

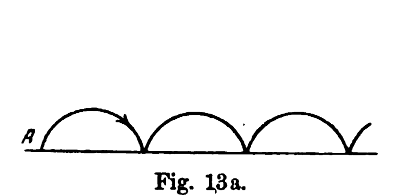


Fig. 13a.

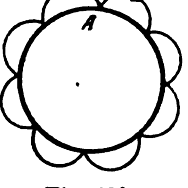


Fig. 13b.

knüpfenden Erscheinungen verursachen. Steigert man das Magnetfeld, so wird der Fußpunktsabstand kleiner und die Ganzzahligkeit solange aufgehoben, bis noch ein voller Bogen mehr Platz hat. Dies setzt sich fort, so daß die ganzzahlige Unterteilung nur bei einer Reihe einzelner, bestimmter Feldstärken zustande kommt. Hiernach müßte die Zahl der Speichen von Schritt zu Schritt um eine steigen. Auch die Annahme, daß sich, wenn Ganzzahligkeit vorliegt, die Ausgangspunkte nicht gleichförmig um den ganzen Umfang verteilen, sondern zusammenrücken, erscheint sachgemäß, denn die hierdurch entstehenden lokalen Verdichtungen entsprechen der Tatsache, daß Erhöhung der Stromdichte vielfach die Entladung erleichtert — offenbar aus Raumladungsgründen. Eine derartige Konzentration der Ionisation in diskreten Gebieten würde demnach besonders stabil sein, und hiermit stimmt die Beobachtung überein, daß stets, wenn man sich mit dem Magnetfeld einem Spiralgebiet nähert, in einem in den Stromkreis eingeschalteten Telephon ein Ton aus den höchsten akustischen Höhen auftaucht, heruntergeht, sich in einzelne leichte Schläge auflöst, wobei

ein Zucken der Spiralen zu sehen ist, und schließlich, wenn man das Magnetfeld genau getroffen hat und die Spiralen stillstehen, schweigt. Auf der anderen Seite steigt er ebenso wieder hoch — die Folge ist genau die wie beim Passieren des Resonanzgebiets im Zwitscherempfang. Das Spiralengebilde entspricht demnach einem Ruhezustand und die positive Scheibe besteht, — mindestens in der Nähe dieser Zustände, aus Spiralzuständen, die so rasch pulsieren, daß insgesamt der Eindruck einer geschlossenen Scheibe entsteht. Hieraus geht hervor, daß das Spiralgebilde in der Tat besondere Stabilität besitzt[1]).

B. Rohre mit ausgebreitetem Glimmlicht.

20. Das Magnetfeld begünstigt die Beeinflussungsvorgänge, verwickelt sie aber auch. Um die Art, in der die langsamen Elektronen erzeugt und vom Felde gesteuert werden, sowie ihren Einfluß auf die Entladung näher kennen zu lernen, dienten deshalb auch für niedrigere Spannungen Rohre ohne Magnetfeld. Hier breiten sich also bei den Drucken, denen die kleinsten Entladespannungen zukommen, die Kathodenerscheinungen über die ganze Kathodenfläche aus. Die ganze Kathode ist demnach durchlässig, als Netz ausgebildet.

Zunächst wurde, um die Anordnungen leicht verändern zu können, mit Elektroden aus *Ni* und *Al* und Wasserstoffüllung gearbeitet, später die zur Erzielung niedriger Betriebspannung wichtige Kombination Kalium — Helium untersucht. Wir greifen von beiden einige Ergebnisse heraus, die auf die für die Entladung wesentlichen Vorgänge Licht werfen können.

Versuche in Wasserstoff.

21. Fig. 14 zeigt eines der in Wasserstoff verwandten Rohre in halber natürlicher Größe. Die Entladung findet links zwischen der Anode *A*

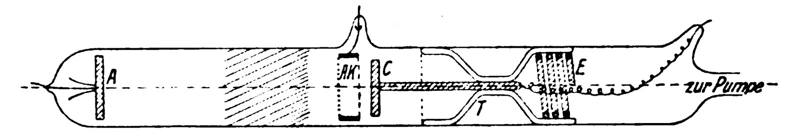


Fig. 14.

und der Außenkathode *AK* (Drahtnetz) statt, das Glimmlicht ist durch Strichelung angedeutet. Der Raum rechts dient lediglich als Träger für die Führung von *C*, dessen Lage hinter *AK* verändert werden kann, indem man die in dem Glasträger *T* liegende starke Eisenspirale

1) Anm. bei der Korrektur. Über eine messende Nachprüfung dieser Deutung der Spiralenerscheinung wird Herr W. Grothe berichten.

E von außen magnetisch angreift. A und AK sind vernickelt, C aus Aluminium. Fig. 15 zeigt die Schaltung des Rohrs. B ist Betriebsbatterie für die Entladung selbst (bis zu 600 Volt), W Widerstand (Ruhstrat, Gleitwiderstand 2×10 000 Ω); das mit J_{AK} bezeichnete Instrument mißt den Strom i_{AK} aus der Außenkathode, das mit J_0 den aus der Innenkathode; Batterie B_Φ und Nebenschluß geben die Hilfsspannung in Volt, die am Instrument Φ abgelesen wird. Die Entladungsspannung wird von einem Multizellularvoltmeter V angegeben.

Das Rohr wurde evakuiert einige Stunden auf mehrere hundert Grad erhitzt und gepumpt. Die Gasfüllung geschah durch ein *Pd*-Röhrchen mit Gasflamme. Die Druckmessung mit einem Mc Leod. Quecksilber wird vom Rohr nicht abgehalten.

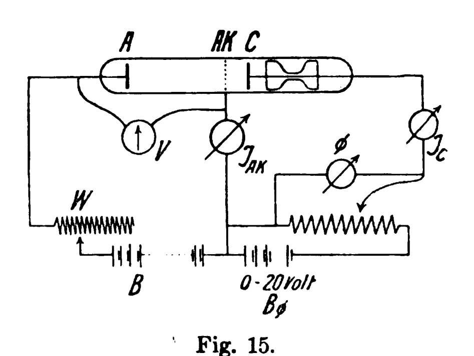


Fig. 15.

22. Der Einfluß des Rückfeldes verändert hier lediglich den Strom. Man kann die Änderung von V so stark herabsetzen, daß selbst bei hohen Potentialen von der Größe 600 Volt die mit der Bremsung eintretende Änderung nur 10 Volt beträgt. Wir beschäftigen uns deshalb weiterhin nur mit den Änderungen der Ströme mit Φ, also mit „Hilfsfeld-Charakteristiken", der in der Verstärkertechnik gebräuchlichen Art.

Die Fig. 16 a—c geben die Abhängigkeit der Ströme i_{AK} und i_i von Φ für 3 Drucke. Die Zahlen an den Einzelkurven geben den Abstand x an, in dem C hinter AK steht.

Der allgemeine Habitus ist der erwartete und stimmt mit dem von Glührohr-Charakteristiken überein: ein beschleunigendes Feld bewirkt eine geringe Zunahme des bei $\Phi = 0$ vorhandenen Stromes, ein bremsendes Feld einen Abstieg, wie er der Zurückhaltung langsamer Elektronen durch wenige Volt entspricht.

Dieser Umwandlung entspricht stets ein beträchtliches Zurückweichen des Glimmlichts von der Kathode, wobei etwaige positive Erscheinungen in gewohnter Weise mitgenommen werden. Bei den höheren Drucken p und kleineren Abständen x der hier angegebenen Reihen

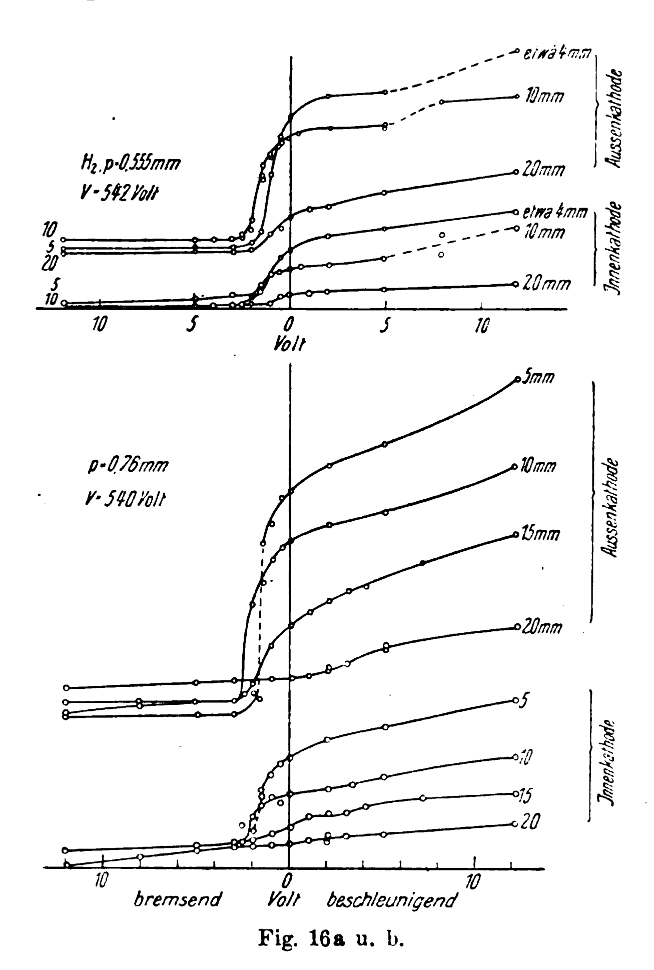


Fig. 16a u. b.

war das Glimmlicht nicht mehr über den ganzen Querschnitt gleichmäßig, sondern zeigte an einer Stelle eine Einsenkung in den Dunkelraum, die meist bis an die Kathode reicht und einer Konzentration der Entladung entsprach, die sich in einer pinselartigen Verdichtung des Glimm- und des Kanalstrahlenlichts hinter AK äußert. Derartige

Verdichtungen machen die Entladung für den technischen Zweck stets unbrauchbar. Sie treten auf, wenn man die Bedingungen (p, x) zuweit in der Richtung verschiebt, in der die Steilheit der Charakteristik zunimmt: der glatte Abstieg der Charakteristik verwandelt sich bei

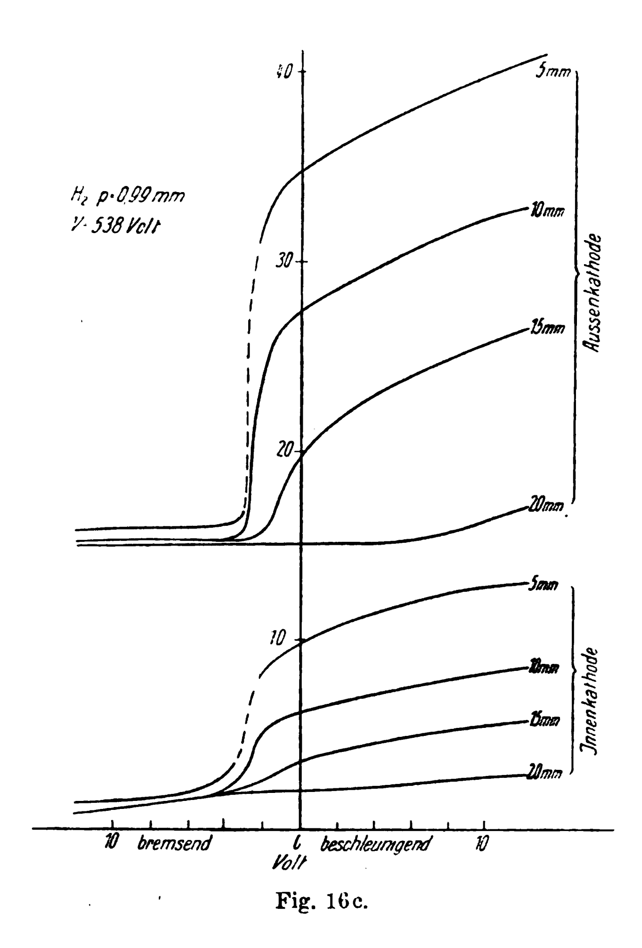


Fig. 16c.

allzu großer Steilheit in einen Sprung, gleichzeitig wird der Pinsel sichtbar.

Der von C kommende Strom und die Veränderung, die die Zurückhaltung der von C kommenden Elektronen in den Strömen hervorruft, sind um so geringer, je weiter C entfernt ist. Hier spielen zwei Gründe mit: je weiter C entfernt ist, desto weniger wird es noch von

den Kanalstrahlen erreicht, und je größer der Abstand x, desto geringer ist die Feldstärke zwischen AK und C, die von einer bestimmten Potentialdifferenz Φ erzeugt wird.

Der letztere Punkt ist der weniger wichtige. Ihm entspricht es, daß die Anstiege der Charakteristiken im allgemeinen um so mehr nach rechts rücken, je höher x wird.

In der Tat ist aber das Feld zwischen AK und C hier nicht so einfach wie bei Hochvakuumröhren durch die Potentialdifferenzen zwischen den festen Teilen und die nach der elementaren Elektrostatik zu behandelnden Raumladungswirkungen der Elektronen bestimmt, sondern hängt wesentlich von den Raumladungen der Gasionen ab. Man übersieht ohne weiteres, daß dieselbe Raumladungswirkung positiver Träger, die vor der Kathode den Kathodenfall aufbaut, auch hinter ihr wirksam sein muß, soweit die Kanalstrahlen reichen. Daß es sich qualitativ im wesentlichen um diese Wirkung handelt, ließ sich weiterhin mehrfach dadurch stützen, daß man beim rechnerischen Überschlag für die von dem vorliegenden Kanalstrahlenstrom erzeugte Raumdichte die Größenordnung erhielt, die nach den Feldbeobachtungen tätig war. Für die Beeinflussung der Hauptentladung von C aus ist dieser Vorgang durchaus nicht ungünstig, denn die positive Raumdichte muß die an C erzeugten Elektronen, die ursprünglich als diffus anzusehen sind sämtlich nach vorn ziehen, so daß sie vollständiger zur Wirkung kommen. Es tritt dadurch von selbst dasselbe ein, was bei Glühfäden durch das Schottkysche „Raumladungsgitter" erzielt wird und hier wie dort entscheidet, nachdem die Elektronen zunächst einmal durch ein beschleunigendes Feld vom Erzeugungsort fortgeholt sind, über ihre endgültige Zulassung in die Hauptentladung die absolute Potentialdifferenz zwischen den Feldelektroden.

Der bei weitem wichtigere Punkt ist der erste: Die Abnahme der Elektronenerzeugung mit der Tiefe wegen der Kanalstrahlen-Absorption. Durchgängig wird die Höhe des Stroms und seiner Veränderungen mit wachsender Tiefe des C geringer. Die Größenordnung von etwa 20 mm in der hier die Wirkung praktisch verschwindet, stimmt mit der Tiefe überein, in der das zartrote, im wesentlichen von der H-α-Linie bestimmte, Kanalstrahlenleuchten im Gas rasch verschwindet.

23. Der Innenkathodenstrom i_c, der in diesen Versuchen, wo kein Teil von AK in die Nähe von C zurückreicht, stets das Vorzeichen hat, wie es einer Kathode zukommt, setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

1. C gewinnt positive Ladung aus den Kanalstrahlen,

2. C verliert negative Ladung mit den abgesprengten Elektronen.

Von diesen beiden Größen ist die Vollständigkeit der Kanalstrahlen-Aufnahme vom Feld offenbar praktisch unabhängig, denn dem Werte des Kathodenfalls gegenüber kommt die Feldpotentialdifferenz, die an der Wendung der Charakteristik höchstens 4 Volt beträgt, nicht in Frage. Die Elektronen von C sind hingegen gegen den Feldeinfluß außerordentlich empfindlich und der Abstieg der Charakteristik bei bremsenden Werten von wenigen Volt ist mit ihrer völligen Zurückhaltung gleich zu setzen. Was bei höheren bremsenden Φ an i_e übrig bleibt, ist danach als ein reiner Kanalstrahlenstrom anzusehen.

Am Außenkathodenstrom i_{AK}, der aus denselben beiden Komponenten besteht, kann mit dieser Anordnung naturgemäß niemals die eine isoliert werden. Die außerordentlich starke Wirkung des Bremsfeldes hinter dieser Kathode auf den Mechanismus, dem sie ihre Stromabgabe verdankt, ist vielmehr der Punkt, auf dessen Beobachtung es ankommt. Die Änderungen von i_{AK} und i_c sind sich stets bis zu Einzelheiten ähnlich, eine bestimmte Elektronenzufuhr von rückwärts in den dunklen Raum vor AK ruft also eine im wesentlichen proportionale Änderung des Stromes an AK hervor. Von dieser Änderung ist offenbar nur verschwindend wenig auf eine Änderung des Kathodenfalls zu schieben, denn da die positiven Erscheinungen verschwindend gehalten sind, das Rohr also praktisch mit dem Kathodenfall brennt, beweist die Unveränderlichkeit der Klemmenspannung V, daß auch der Kathodenfall ungeändert bleibt.

Der Vergrößerungsfaktor hängt dabei von Gasdruck und Abstand der Feldelektroden wenig ab, er steigt sowohl mit p als mit x regelmäßig, ändert sich innerhalb der Versuchsreihe 16 indes nur von 2 auf 4,3.

24. Es ist bemerkenswert, wie stark hiernach die Intensität der auf die Netzfäden sich stützenden Erscheinung davon abhängt, ob ihr die Elektronen verloren gehen, die von den in die Netzöffnungen gehenden Kanalstrahlen erzeugt werden. Die äußere Erscheinung ist eine regelrechte selbständige Entladung, denn sie bleibt im allgemeinen auch dann bestehen, wenn man die rückwärtige Elektronenzufuhr, d. h. den Innenkathodenstrom durch völliges Isolieren von C ganz abschneidet. Die Veränderungen dieser Zufuhr mittels des Hilfsfeldes müssen für die eigentliche Entladung dieselben Wirkungen haben, als verändere man den Ergiebigkeitskoeffizienten der Kathodenoberfläche für Elektronenaussendung unter dem Bombardement der Kanalstrahlen.

Helium.

25. Das *He* stammte aus Monazitsand und war durch heißes *Ca* so weit gereinigt worden, daß im Spektrum für das Auge kein fremder Bestandteil mehr bemerkbar war[1]). Alle Kathoden waren mit *K* bestäubt, das durch Überfließen und stundenlanges Hin- und Herdestillieren in einer am Rohr angesetzten Kugel von *H* gründlich befreit war, ehe es ins Rohr eindestilliert wurde. In der Pumpenzuleitung, vor dem ersten Hahn, lag stets ein großes *U*-Rohr in flüssiger Luft.

26. Beobachtet man, nachdem man an die Bilder der Kathodenerscheinungen in anderen Gasen gewöhnt ist, zum ersten Mal die Erscheinung in *He*, besonders so, wie sie sich an *K* zeigt, so zeigt sich eine so ungewohnte Helligkeitsverteilung, daß es zunächst schwer ist, sich zu orientieren.

Wir geben Maße an, wie sie gelten, wenn die Erscheinungen durch niederen Druck und niederen Strom etwas auseinander gezogen sind, die Klemmenspannung ist etwa 150 Volt, der Strom 4 Milliamp. Bei 16 Milliamp. ist der Abstand Glimmlicht — Kathode auf die Hälfte herabgegangen.

Die Erscheinungen gliedern sich folgendermaßen (siehe Figur 17).

Wenige Zehntel mm vor der Kathode liegt ein zartroter Saum, der noch schmäler ist als dieser Abstand. Zwischen ihm und der Kathode erscheint der Raum vollkommen lichtlos. Hinter dem roten Saum beginnt eine dunkelgrüne Zone, die in 5 mm Abstand von der Kathode mit scharfer Begrenzung (nach Zehnteln mm gehend) in ein helleres weißlicheres Licht (das auch merklich etwas Rot enthält) umschlägt. Farbton und Begrenzung dieses Lichts erwiesen sich als empfindlicher gegen die Geschichte des Gases, als die unmittelbar an der Kathode liegenden

1) Bei Versuchen mit Argon (oben nicht angeführt) bewährten sich ganz ausgezeichnet die von Sieverts, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 402, 1916 in seiner Dissertation für die Anwendung von Calcium gegebenen Vorschriften. Es ließ z. B. sich ohne weiteres erreichen, daß in einem Raum von einigen 100 ccm, in dem etwa 50 g Ca auf etwa 440° gehalten wurden, der Luftdruck in je zwei Minuten auf die Hälfte herabging, obwohl die Luft nicht bewegt wurde. Das Verfahren ist natürlich weit weniger umständlich als etwa Glimmentladung im Kaliumdampf. Herr G. Wiedmann benutzte es daraufhin bei der Darstellung und Reinigung von Helium, fand es ebenfalls brauchbar und war so freundlich dem Verfasser die für die obigen Versuche nötigen Heliummengen zur Verfügung zu stellen. Der Verfasser ist ihm dafür und für freundliche Unterweisung in der Behandlung und gründlichen Entgasung des Kaliums zu herzlichem Dank verpflichtet.

Lichter; während es nach dem Einfüllen zunächst grünlich erschien, trat nach längerem Stehen im Rohr — über Kalium und bei ständiger Anwesenheit flüssiger Luft — stets eine mehr rötliche Nuance auf, gleichzeitig wurde die Grenze gegen das Dunkelgrün wesentlich diffuser. Dies weiße Licht klingt sehr langsam (nach cm) ab und geht in einen Dunkelraum über, auf den schließlich, wenn Raum und Gasdruck es erlauben, noch ein oder mehrere Ballen eines kräftigen zart roten bis gelbroten Lichts folgen, die, wenn man mit der Anode zurückrückt, pilzförmig aus ihr hervorquellen. Diese letzteren Erscheinungen sind so typisch positives Licht, daß, sobald sie einmal beobachtet sind — wozu freilich so hohe Drucke gehören, daß die Kathodenerscheinungen

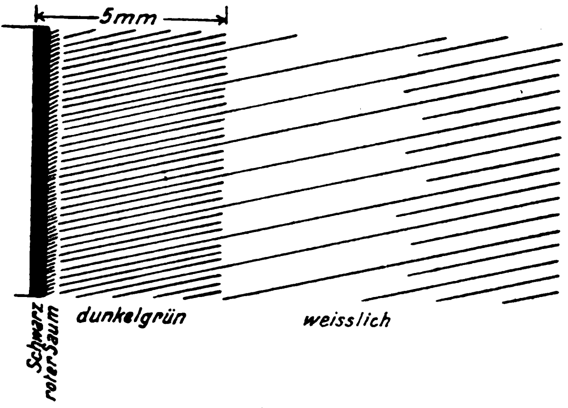


Fig. 17.

bereits eng zusammengeschrumpft sind —, die Zuordnung der übrigen gegeben ist: das helle weißliche (je nach der Zeit, in der das Gas mit K in Berührung war, weißgrüne bis rotstichig-weiße) Licht ist das negative Glimmlicht, das dunkelgrüne mit dem roten Saum ein Kathodendunkelraum von ungewohnt großer relativer Helligkeit. Diese Helligkeit erschwert insbesondere bei niedrigen Drucken, bei denen von dem zartroten positiven Licht noch nichts zu sehen ist, vielmehr die Anode noch im Glimmlicht steckt, so daß dieses eventuell als positive Säule angesehen werden kann, zunächst leicht den Vergleich mit dem von anderen Gasen gewohnten Anblick.

27. Auf sie ist auch offenbar die Angabe Herrn Seeligers[1]) zurückzuführen, daß in *He* die positive Säule grün, das negative Glimmlicht violett-rot sei. Herr Seeliger schließt dies aus der Farben-

1) R. Seeliger, Handbuch der Radiologie, Bd. III, S. 35.

folge in Kathodenstrahlen, die nach der bekannten Methode von Gehrcke und Seeliger[1]) im elektrischen Felde gebremst sind. Diese Farbenfolge ist nach aufsteigender Geschwindigkeit[2]):

dunkel, braunrot, dunkel, violettrot, grün,

und Herr Seeliger nimmt augenscheinlich an, daß das erste („langsamste") Licht dem negativen Glimmlicht der selbständigen Entladung, das Grün dem positiven Licht entsprechen müsse. Ich glaube hingegen mit voller Sicherheit annehmen zu dürfen, daß weißgrün das negative Glimmlicht, zartrot die Farbe des positiven Lichts ist.

Zunächst haben wir das positive Licht, in typischer Schichtung, direkt beobachtet, wie oben erwähnt.

Ferner ist schon qualitativ zu fordern, daß sich im positiven Licht, in dem die Elektronen nie wesentlich über die Geschwindigkeit der ersten Ionisation herauskommen, die Farbe der ersten Leuchtstufe wiederholt, die die Elektronen von der Kathode aus erreichen, das ist für uns die Farbe des zartroten Saums. Weiter ist das richtige negative Glimmlicht stets daran zu erkennen, daß keine Form der Entladung ohne dies Licht bestehen kann, während das positive Licht ohne weiteres fehlen kann. In der Tat habe ich keine Form der Entladung ohne das weißliche Licht erhalten können, während nach Herrn Seeligers Definition eine Entladung mit dem roten Licht des Saums allein müßte existieren können. Schließlich muß die Grenze des Glimmlichts eine Potentialdifferenz gegen die Kathode zeigen, die mindestens dem normalen Kathodenfall entspricht, also der minimalen Brennspannung des Rohrs mindestens sehr nahekommt. Wir werden im folgenden Abschnitt sehen, daß auch dies für das weißgrüne Licht erfüllt ist.

Ich möchte diesen Punkt so ausführlich klarstellen, weil es für die Entwirrung der Kathodenerscheinungen am wichtigsten ist, zunächst die Erscheinungen an den einatomigen Gasen sicher zu stellen, bei denen wenigstens das Zertrümmern der Moleküle wegfällt, die Vorgänge also vermutlich um eine Stufe einfacher sind. Das kathodische Leuchten des Heliums läßt in der Tat, wie wir eben schilderten, Feinheiten im Aufbau des Dunkelraumes beobachten, die bei den mehratomigen Gasen nicht vorhanden oder der Beobachtung bisher entgangen[3]), mindestens also weit undeutlicher sind. Es verdient also

1) E. Gehrcke und R. Seeliger, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 335, 1023, 1912.

2) E. Gehrcke und R. Seeliger, l. c. S. 1025.

3) Abgesehen von einer Beobachtung Astons in H_2 (in der S. 372 angeführten Arbeit).

besondere Sicherung. Soviel mir bekannt, ist auch sonst das weißgrüne Licht stets als das Glimmlicht erkannt worden und auch in der Zusammenfassung Herrn Gehrckes im selben Bande des „Handbuchs" wird als Farbe des negativen Glimmlichts in *He* grün angegeben [1]).

28. Wir analysieren das Leuchten näher mit Hilfe unserer mehrfachen Kathoden, indem wir den an den Kathodenteilen entstehenden Elektronen durch elektrische Felder willkürlich bekannte Geschwindigkeiten erteilen. An Stelle der massiven Kathode trete wiederum ein Netz (wie Fig. 15), und hinter ihr liege zunächst in 5 mm Abstand eine massive Innenkathode (C). Beide sind mit K bestäubt.

Wir richten zunächst das Feld so, daß es die an AK erzeugten Elektronen, die z. T. durch den Kathodenfall nach der Anode zu beschleunigt werden, zum andern Teil nach C fortzieht, machen also C positiv. Dann lassen sich die Leuchterscheinungen, die nach vorne hin im Kathodenfall bestehen, sukzessive auch auf der Rückseite von AK entwickeln. So lange die Hilfsspannung Φ unter 20 Volt ist, ist im Raum zwischen den Kathoden nur bei bester Abblendung ein äußerst schwaches Licht wahrzunehmen, das um vieles schwächer ist, als alles folgende. Etwas über 20 Volt quillt aus C der zartrote Saum heraus und wandert dann in den Raum hinein, gefolgt von dem dunkelgrünen Licht. Wenn er schon ganz eng an AK hingerückt ist, entwickelt sich bei 80 Volt das weißgrüne Licht an C. Hiermit haben wir zunächst den oben in Aussicht gestellten weiteren Beweis dafür, daß das weißgrüne Licht das negative Glimmlicht ist: die Spannung, bei der er entsteht, liegt zwischen dem von Mey [2]) gemessenen Kathodenfall von 69 Volt und der niedrigsten Brennspannung, mit der ich die Entladung im Rohr noch aufrecht erhalten konnte, nämlich 86 und 84 Volt. Auch der Strom im Hilfsfeldkreis (Fig. 18) läßt erkennen, daß neue Ionisierungsquellen tätig sind: während er zunächst (in einer Geraden, die von etwa 30 Volt auf der Abszissenachse aus aufsteigt) linear zunimmt, aber sehr schwach, unter einem Hundertstel des Stroms der Hauptentladung bleibt, wendet er sich bei 80 Volt plötzlich energisch nach oben und erreicht rasch eine ganz andere Größenordnung, die des Entladungsstromes selbst. Gleichzeitig wächst die Helligkeit des grünweißen Lichts vor C rasch bis zu der des eigentlichen Glimmlichts vor AK und die Erscheinungen hinter AK verraten weiter ihre

1) Anmerkung bei der Korrektur. Herr Seeliger teilte mir mit, daß er mit dieser Ansicht einverstanden ist und die Angabe des Handbuchs auf einem Druckfehler beruht.

2) K. Mey, Ann. d. Phys.

größere Selbständigkeit dadurch, daß sie nunmehr die vollen Flächen von *AK* und *C* ausnützen, also auch hinter den massiven Rand von *AK* übergreifen, während die vorherige, ganz von vorn unterhaltene Lichterscheinung nur hinter dem offenen Netz von *AK* bestand. Zur völlig selbständigen Aufrechterhaltung einer Entladung zwischen *AK* und *C*, ohne daß vor *AK* eine Entladung unterhalten wird, sind wegen der Enge des Raums über 100 Volt erforderlich, das Auftreten des Glimm-

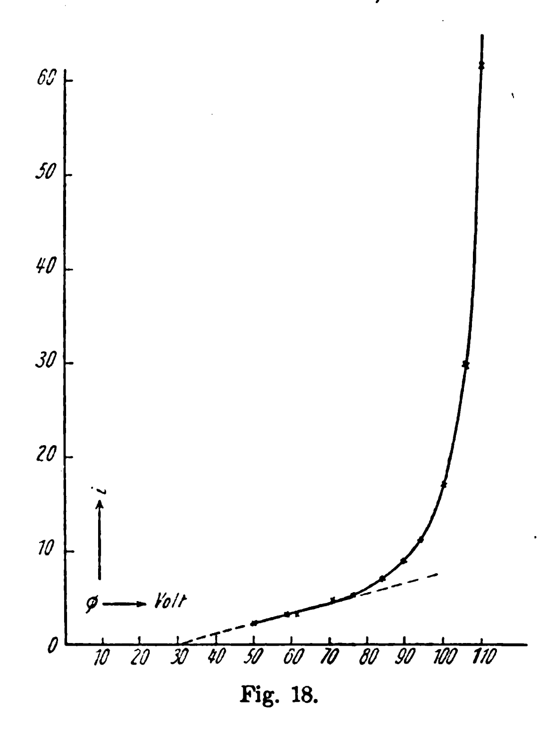


Fig. 18.

lichts aber ist an die absolute Grenze von 80 Volt gebunden. Das ist bemerkenswert, weil in der selbständigen Entladung die Glimmlichtgrenze durchaus nicht an eine bestimmte Spannungsdifferenz gegen die Kathode gebunden ist, sondern, im anomalen Kathodenfall, bei einer Reihe von stetig ineinander übergehenden Potentialdifferenzen hervorgerufen werden kann. Die kleinste dieser in der selbständigen Entladung möglichen Potentialdifferenzen, der normale Kathodenfall, stimmt in *He* an *K* nahe mit der Spannung überein, bei der wir mit künstlich ausgelösten Elektronen das Glimmlicht erhalten. Es fragt sich, was hieran universell ist.

29. Auf jeden Fall bestärkt dieser Versuch die Anschauung, daß die in *He* unmittelbar vor der Kathode sichtbaren Lichterscheinungen von den Elektronen hervorgerufen werden, die von der Kathode mit wachsender Geschwindigkeit forteilen. Es wird angenommen, daß im Dunkelraumleuchten vielfach die Kanalstrahlen, die vom Glimmsaum her auf die Kathode zu eilen, der wesentliche Erreger sind. Hier ist das augenscheinlich nicht der Fall. Unsere Methode erlaubt, das Kanalstrahlenlicht von dem, was durch Elektronen hervorgerufen wird, zu trennen. Der Raum hinter *AK* wird, wie auch das Hilfsfeld sei, von den Kanalstrahlen durchzogen und zeigt, wenn $\Phi = 0$ ist, die Elektronen also nicht beschleunigt werden, die Wirkung der Kanalstrahlen allein. Da er dunkel bleibt, ist das von den Kanalstrahlen erzeugte Leuchten bedeutend schwächer, als das von den Elektro-

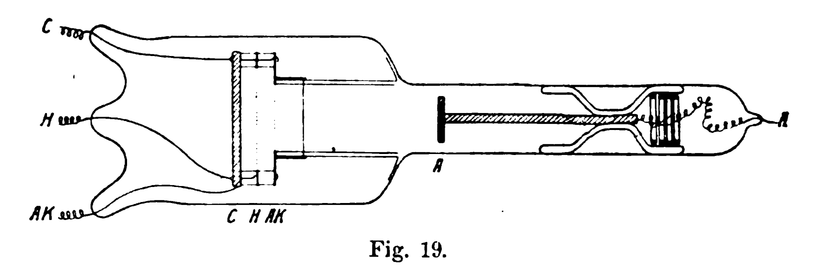


Fig. 19.

nen erregte. Die sukzessive Beschleunigung der Elektronen aber ließ die Dunkelraumerscheinungen bis zum Glimmlicht hinauf auftreten Die Elektronen also, die Kathodenstrahlen, und nicht die Kanalstrahlen sind, wenigstens in Helium, die Erreger dieser Dunkelraumphänomene.

Zur weiteren Sicherung variieren wir den Versuch und suchen insbesondere die Spannungen festzustellen, bei denen die verschiedenen Lichter auftauchen.

30. Kehrt man das Vorzeichen des Hilfsfeldes um, macht *C* also negativ, so werden die von *AK* nach hinten verfügbaren Elektronen zurückgehalten und dafür die an *C* erzeugten auf *AK* zu beschleunigt. Entsprechend entwickeln sich die Lichtphänomene nun aus *AK* nach rückwärts heraus und völlig in erwarteter Weise. Da sie sich aber hier, wo von vorne die stärkeren Lichterscheinungen der selbständigen Entladung nahe sind, weniger gut im Entstehen beobachten lassen, wurde weiterhin an Rohren (Fig. 19) beobachtet, die hinter *AK* noch ein zweites Netz *H* (Hilfsnetz) enthielten, auf das im gleichen Abstand das massive Blech *C* folgte. Zwischen den Elektroden konnten beliebige Spannungen

angelegt werden, um die an ihnen allen von den Kanalstrahlen erzeugten Elektronen beliebig hin und her zu schicken, und man hatte im Raum *H/C* ein Feld, das von allen Einwirkungen der Entladung weit besser getrennt, insbesondere auch dem Hereingreifen des Kathodenfalls weit mehr entzogen war als *AK/H* und im Vergleich erkennen ließ, welche Rolle dieses Hereingreifen dort spielte.

Zunächst ließ sich auch hier, wenn alle 3 Elektroden kurz geschlossen waren, ein schwaches zartrotes Licht wahrnehmen, das um ein Vielfaches schwächer war als die späterhin mit Feldern hervorgerufenen Schichten und als das direkte Kanalstrahlenlicht angesehen wurde.

31. a) Wird *C* mit *AK* verbunden und das Mittelnetz *H* wachsend positiv dagegen aufgeladen, so entwickeln sich die Lichterscheinungen nunmehr nach beiden Seiten aus *H* heraus. Von beiden Seiten her eilen also nunmehr Elektronen auf *H* zu, links die von *C*, rechts die von *AK* stammenden. Die von den *C*-Elektronen im linken Raum erzeugte Lichterscheinung ist bei niederen Drucken ebenso hell wie die von den *AK*-Elektronen im rechten Raum erregte, bei höheren Drucken aber bleibt sie mehr und mehr dagegen zurück. Der Unterschied fällt umso stärker ins Auge, je mehr man beschleunigt. Dies zeigt wiederum, daß auch die *C*-Elektronen ganz überwiegend von den Kanalstrahlen ausgelöst werden, die bei höherer Gasdichte diese fernste Elektrode weniger und weniger erreichen.

Umkehrung des Vorzeichens läßt die Lichterscheinungen an *C* und an der Rückseite von *AK* auftreten.

b) *H* und *AK* werden kurz geschlossen, *C* positiv geladen. Tragen wir wieder negative Spannungen nach positiven Ordinaten auf, so ist der Potentialverlauf der in Fig. 20, I gezeichnete. Wir richten die Hilfsspannung so, daß der rote Saum mitten zwischen *C* und *H* liegt (gestrichelter Streifen), also auf 46 Volt, und geben nun auch *H* eine geringe positive Spannung gegen *AK* (Fig. 20, II und III). Der Saum wird breiter, spaltet sich auf und die Teile rücken um so weiter auseinander, je positiver *H* wird. Während die Elektronen von *H* und *AK* die zum Leuchten nötige Voltgeschwindigkeit (durch die Klammer angedeutet) im ersten Fall an derselben Stelle erreichen, rückt mit wachsender positiver Spannung des *H* die für die *H*-Elektronen nach links, die für die *AK*-Elektronen nach rechts. Bei der Beobachtung fällt, wenn man die Spannung an *H* mittels eines Potentiometers langsam entstehen und ansteigen läßt, zunächst die Wanderung nach rechts mehr ins Auge, was zum Teil daher rührt, daß der Saum auf dieser

Seite an die dunkle Zone grenzt. Sind die Säume erst völlig getrennt, so ließ sich in den beobachteten Fällen kein Unterschied der Helligkeiten mehr auffinden. In der Tat waren also Elektronen von *AK* und von *C* in praktisch gleicher Menge zwischen *H* und *C* tätig. Das Verfahren diente öfters dazu, die Elektronenbewegungen, auf die man aus den Stromcharakteristiken schloß, zu kontrollieren.

c) Im Felde erscheint der Saum, vom Dunkelraum bis zum dunkelgrünen Licht, bedeutend schmäler als die freie Weglänge für Elektronen, die beim Leuchten den ersten unelastischen Stoß ausführen,

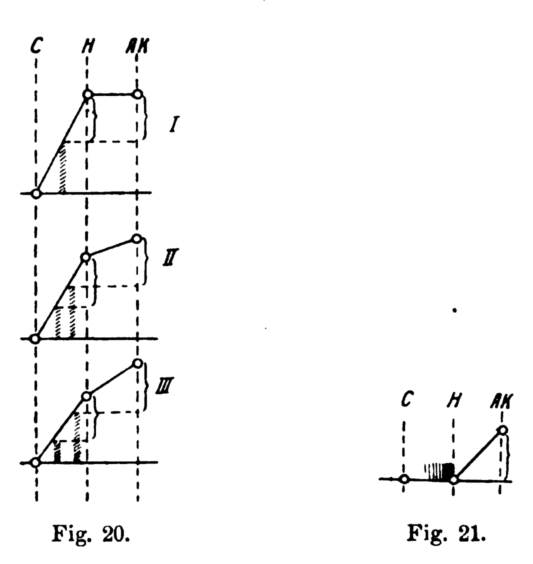


Fig. 20. Fig. 21.

erwarten ließ, die Breite erreichte niemals einen Millimeter. Diese Schärfe der Säume, die an sich für die Beobachtung ihrer Lage angenehm ist, rührt daher, daß die Elektronen, deren Geschwindigkeit ständig weiter zunimmt, bald das dunkelgrüne Licht zu erregen beginnen. Wieweit damit die direkte Anregung der roten Linie zurückgeht, wie weit es sich um bloße Überstrahlung des ausklingenden roten Lichts — es war deutlich wahrzunehmen, daß diese Zone noch eine rosa erscheinende Emission enthielt — handelt, konnte mit den vorliegenden Mitteln nicht entschieden werden. Zum Vergleich mit dem feldfreien Fall diente der folgende Versuch.

32. *C* und *H* werden kurzgeschlossen und gemeinsam auf bekannte fein einstellbare positive Spannung gegen *AK* gebracht. Wird die für den Saum notwendige Spannung erreicht, so taucht er an *H* auf und

erfüllt abklingend den Raum bis zu C (Fig. 21). Da die Elektronen zwischen H und C nicht weiter beschleunigt werden, ist die Ausdehnung des Lichts hier allein durch die freie Weglänge diktiert. Sie entspricht dem, was nach der Gastheorie bei diesen Drucken für Elektronen zu erwarten ist.

IV. Anregespannungen und Spektren.

A. Anregespannungen.

33. Unsere Anordnung erlaubt die Anregespannung des roten Saums in einer Weise zu messen, die sich von bisher verwendeten Methoden in einigen Punkten unterscheidet. Man hat, abgesehen von den Versuchen der Herren Gehrcke und Seeliger, die den Weg in dies Gebiet eröffnet haben, das Auftreten der Strahlung sonst stets auf spektrophotographischem oder lichtelektrischem Wege nachgewiesen. Hier wurde wieder okular beobachtet, was den Vorzug der Unmittelbarkeit für sich hat, und es zeigte sich, daß die Empfindlichkeit des Auges durchaus hinreicht, um die zarten Intensitätsunterschiede beim ersten Auftauchen des Saums mit Sicherheit zu reproduzieren. Der Strom der anregenden Entladung betrug einige Zehntel bis einige Milliampère; hierbei reichte die Intensität nur zu direkter Beobachtung hin, während die spektroskopische Beobachtung mühsam war. Auf die Beobachtung mit stärkerer anregender Entladung, die ohne weiteres möglich ist, konnte damals nicht eingegangen werden; sie soll nachgeholt und weiter ausgenützt werden. Die Methode, die Elektronen, die man beschleunigt, mit Kanalstrahlen auszulösen, hat den Vorteil, daß sich der emittierende Metallkörper in seiner ganzen Ausdehnung auf demselben Potential befindet. Bei Glühkathoden, die direkt mit Strom geheizt werden, ist das bekanntlich nicht der Fall und die hierdurch entstehende Unschärfe der Geschwindigkeit bedarf besonderer Rücksicht. Auf die Spannung, die zum Eintritt einer Leuchterscheinung gehört, ist vielfach so geschlossen worden, daß der Ort zwischen zwei Platten oder Netzen bekannter Potentialdifferenz, an dem das Leuchten auftauchte, beobachtet und das Potential, das diesem Ort entspricht, berechnet wurde. Das setzt voraus, daß keine Randstörungen auftreten — insbesondere aufladbare Glaswände sich nicht bemerkbar machen — und daß keine merklichen Raumladungen vorhanden sind. Diese Schlußweise wurde hier demnach ganz vermieden und immer unmittelbar beobachtet, bei welcher Potentialdifferenz dies Leuchten aus der positiveren Elektrode herauswuchs.

34. V der anregenden Entladung 320 Volt, $J = {}^2/_{10}$ Milliamp. (— die Entladung brennt in einem Rohr von nur 20 mm Durchmesser, — Fig. 19). Das Mittelnetz H wird gegen die verbundenen AK und C auf positive Spannung Φ gebracht — Φ wurde (aus einem in 44 anzuführenden Grunde) an einem Lutzschen Einfaden-Elektroskop in „kombinierter Schaltung" abgelesen, das an einem Siemens & Halskeschen Präzisions-Voltmeter geeicht war, und wurde von einem Ruhstrat-Widerstand von 34 000 Ohm abgenommen, der neben dem Rohr an der Hauptstrom-Quelle lag. Das Leuchten entwickelte sich

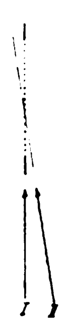


Fig. 22.

also an beiden Seiten des Mittelnetzes. Man beobachtete meist in einer genau in der Netzebene liegenden Richtung (Fig. 22, I), so daß der das Netz haltende Ring als scharfer schwarzer Strich erschien, in einigen Fällen, auch etwas schräg gegen diese Richtung, so daß das Netz etwas sichtbar war (II). II vermeidet die abblendende Wirkung, die der einige zehntel mm dicke Ring auf das erste in der Netzebene entstehende Licht ausüben könnte und summiert noch soviel Licht wie möglich — die Zahlen, die man erhielt, zeigten indes innerhalb der Fehlergrenze keinen Unterschied zwischen I und II. Außen auf dem Rohr waren Papierblenden so angebracht, daß das Glimmlicht und sein Reflex auf C nicht zu sehen war — für die Beobachtung des ersten Leuchtens an H ließ eine Spaltblende nur einen Streifen unmittelbar um H für die Beobachtung frei.

Als Spannung, bei der das Aufleuchten der ersten Spur des roten Saums sicher noch wahrnehmbar war, fand sich 21 ± 1 Volt. Als

eigentliche Schicht konnte die Erscheinung angesprochen werden, wenn 24 Volt erreicht waren, bei 28—29 Volt ist sie voll ausgebildet. Sobald der Saum eine Entfernung von *H* erreicht hat, die zwischen *H* und *C* zu $^2/_5$, zwischen *H* und *AK*, wo offenbar das Streufeld von vor *AK* eingreift, zu $^1/_2$ des Elektrodenabstands zu schätzen ist, wächst aus *H* ein zweites, ganz zartes Leuchten von derselben zartroten Farbe heraus. Sein erstes Auftreten ist wegen seiner Lichtschwäche weniger genau festzulegen, als das des ersten, fällt aber ins Gebiet von 46 bis 48 Volt. Bei weiterem Anstieg der Spannung bildet es sich ebenfalls zu einer beiderseits begrenzten Schicht aus. Offenbar haben wir es hier mit der Spannung zu tun, bei der die in der ersten Schicht abgebremsten und neu beschleunigten Elektronen wiederum die zur Anregung des Leuchtens nötige Geschwindigkeit erreicht haben, — wir sehen also den Vorgang unmittelbar vor uns, den Franck und Hertz in ihren bekannten Treppenkurven[1]) für die Ionisation erschlossen haben.

35. Die Einstellung, bei der das hellweißliche Licht zuerst auftritt oder beim Zurückgehen gerade noch sichtbar ist, ist etwas verschieden; je nachdem das weiße Glimmlicht der Entladung schärfer oder diffuser, grüner oder rötlicher ist. Im letzteren Fall konnte einmal schon bei 60 Volt ein weißer Saum bemerkt werden, obwohl auch hier erst bei 80 Volt der bedeutende Helligkeitszuwachs begann. In einem Fall scharfer Begrenzung fand sich für die Spannung der letzten Sichtbarkeit 79, 82, 80, i. M. 80,3 Volt, — man beobachtete sie besonders gut, wenn man das Licht, — nach einigem Beobachten und gutem Einstellen, — mit der Spannung heruntergehend zu einem engen Saum zusammensinken läßt, der dann vor dem Verschwinden besonders grell und scharf gegen die Umgebung absticht. Die 80-Volt-Grenze trat in jedem der beobachteten Fälle auf, — hier tritt ein besonderer neuer Prozeß ein, wie auch die Stromzunahme (Fig. 18) bereits erkennen ließ.

36. In einem anderen Versuch waren *H* und *C* verbunden und gegen *AK* positiv gemacht (Fall von Fig. 21). Als Spannungsquelle diente hierbei eine besondere Akkumulatorenbatterie von 24 Volt, als Spannungsmesser ein Weston-Voltmeter. Man kann also das Einsetzen des Leuchtens mit großer Schärfe erkennen und fand 21,6, 22,0, 20,8, 20,5, 21,0, 20,95, nach einer Pause Ausruhens im Dunkeln 20,5,

1) J. Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 934, 1913, **16**, 457, 1914.

20,3 Volt. Auf reichliche Intensität eingestellt: 21,7 Volt. Die volle Batteriespannung von 24 Volt ergibt eine hier bereits ganz beträchtlich erscheinende Intensität, der Saum hat endliche Breite. Den Beginn des Hauptanstiegs möchte ich nach dem Obigen zu 20,8 ± 0,5 Volt angeben [1]).

37. Wir erwähnen noch eine schwache, aber prinzipiell interessante Erscheinung.

In den verschiedenen Schaltungen wurde beobachtet, daß für ein sehr gut ausgeruhtes Auge bereits Spannungen unter der dem Beginn des definierten Saums zugeordneten Potentialgrenze ein ganz schwaches Leuchten auftreten lassen. Es wird ebenfalls von Elektronen angeregt, denn es entsteht erst mit einem Feld gewisser Höhe und nimmt nur einen Teil des Feldraums auf der Seite der positiven Elektrode ein, dessen Grenze mit wachsendem Feld nach der negativen hin vorrückt. Im allgemeinen war es erst wahrnehmbar, wenn es schon einen merklichen Bruchteil des Raumes einnahm, sodaß seine Anregungsspannung nicht scharf angegeben werden kann, — man kann sogar in Frage ziehen, ob es sich um ein einheitliches Phänomen handelt. Die Wirkung von Verunreinigungen, die sich ja gerade in Edelgasen bei Spannungen unter deren Anregungsgrenze bemerkbar machen müssen, wird man in diesen Beobachtungen über freien *K*-Flächen als sehr schwach ansehen. Aber auch im reinen *He* sind derartige Erscheinungen zu erwarten. Die lichtelektrische Wirkung der Entladung insbesondere des Glimmlichts, die die mannigfachsten Frequenzen enthält, muß an den *K*-Flächen Elektronen auslösen, die nach der Einsteinschen Gleichung vielfach Geschwindigkeiten von einigen Volt besitzen müssen (den höchsten von Lyman beobachteten *He*-Frequenzen sind Spannungen von 20 Volt zugeordnet). Derartige Elektronen erreichen die zur Lichterregung nötige Geschwindigkeit von 20,8 Volt demnach bereits nach einem Potentialfall, der beträchtlich unter 20,8 Volt liegen kann. Das erste Auftauchen dieses Leuchtens fand sich, wenn der Entladestrom einige Zehntel Milliamp. betrug, bei 18,3; 17,9 Volt, mit einer Entladung von einigen Milliampère bei 14 Volt. Die

1) Anmerkung bei der Korrektur. Auch in Wasserstoff waren leuchtende Säume zu beobachten, wenn die Kathodenteile gegeneinander aufgeladen wurden, oder eine isolierte Elektrode durch den Kanalstrahl auf Spannung kam. Sie wurden nicht näher untersucht, doch ist eine an ihnen beobachtete Eigentümlichkeit erwähnenswert: bei Steigerung der Beschleunigungsspannung wuchs der leuchtende Rand nicht stets aus der positiveren Platte heraus, sondern entstand in einer bestimmten Lage im Gasraum, wobei er zunächst weit nach hinten ausgriff, wurde dann rasch

Farbe entsprach, soweit sie sich feststellen ließ, der des Saums, — nach allem ist anzunehmen, daß wir im wesentlichen die lichtelektrische Erscheinung vor uns haben.

B. Spektren.

38. Über die Spektren der besprochenen Lichterscheinungen wurde okular mit einem Bunsen-Kirchhoff-Spektroskop von Schmidt & Haensch und besonders mit einem kleinen, geradsichtigen Spektroskop von Zeiß mit Okularskala folgendes festgestellt.

Das Glimmlicht bietet als verwickelte bogenähnliche Erscheinung hier kein besonderes Interesse. Seine starke Emission, die sich überall in der Kathode als Streulicht bemerkbar machte, enthielt sämtliche sichtbaren *He* und *Parhe*-Serienlinien.

---

heller, indem er sich zusammenzog und wanderte dann mit weiter wachsender Spannung richtig auf die negativere Elektrode, der er stets die scharfe Begrenzung zukehrte, zu. Dem Elektron durften also in diesem Gasinhalt nicht allzu weite Wege zugemutet werden, wenn vermieden werden sollte, daß seine Energie zu anderen Dingen als zur Erregung des (roten) Leuchtens verwandt wurde. Da in diesen H_2-Röhren noch Quecksilberlicht wahrzunehmen war, der Druck des *Hg*-Dampfs aber nur ein Bruchteil des H_2-Drucks sein konnte, ist als Erstes zu vermuten, daß bei allzu langsamem Potentialanstieg sich *Hg*-Begegnungen einschalteten, bevor das Elektron die zur Wasserstoffanregung nötige Energie hatte und es nicht zur Aufnahme dieser Energie kommen ließen, da *Hg* ja niedrigere Anregestufen hat als H_2. Die *He*-Versuche, bei denen *Hg*-Dampf ferngehalten war, zeigten demgemäß nichts von dieser Erscheinung, obwohl *He* mit seiner außerordentlich hohen Anregespannung die Möglichkeit dazu bietet. Gehlhoff hat bereits 1911 (Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 183, 266, 1911) an positivem Glimmlicht unmittelbar beobachtet, wie das Licht von Edelgasen durch geringe Beimengungen von Quecksilber oder Alkalimetallen vernichtet werden kann und Franck und Hertz haben 1916 (ebenda, **18**, 213, 1916) in größter Klarheit den Gedanken entwickelt, daß hier die Atome geringerer Anregespannung das Leuchten der Atome höherer Anregespannung ausschalten. Wir nehmen also an, daß wir einen schon oft als wirksam angenommenen Vorgang in der hier geschilderten Beobachtung in seiner Entwicklung verfolgen. Die nähere Prüfung dieser Annahme ist jetzt im Gange.

Zur Frage der Anregespannung dieser Wasserstoffschicht sei angeführt, daß sie in einem Fall, wo ihre Entstehungsstelle eng an die positive Platte gerückt war, sich von 12—15 Volt Potentialdifferenz der Platten entwickelte. Der Unterschied gegen *He* entspricht nach Sinn und Größe den Ergebnissen der rein elektrischen Methoden und den optischen Beobachtungen an Glühelektronen von Rau (l. c. *He* 24,5 Volt, H_2 13,2 Volt) und R. Holm (Phys. Zeitschr. **15**, 293, 1914, Tab. 1; *He* 22,5 Volt, H_2 14,8 Volt — vgl. auch R. Holm und Th. Krüger, Phys. Zeitschr. **20**, 1, 1919).

39. Die Beobachtungen über das Licht, das dem roten Saum zukommt, an den unselbständigen Lichterscheinungen im Hilfsfeld bestanden demnach in Vergleichen zwischen der Intensität verschiedener Linien in verschiedenen Feldern.

Es sei *H* und *C* verbunden, positiv gegen *AK*, so daß das Licht des Saums sich von *H* nach *C* zu ausdehnen kann (wie Fig. 21). — Was ändert sich im Spektrum, wenn er auftaucht? — Wir vergleichen die Intensität der Linien:

502 $\mu\mu$	Glied 3	der Hauptserie	} des *Parhe* (Einfach-	
492,2 $\mu\mu$	„ 4	„ I. Nebenserie	} Linien-System)	
471 $\mu\mu$	„ 3,5	„ II. Nebenserie	des *He* (Duplet-System)	

Glieder verschiedener Serien, die nahe genug beieinander liegen, um die Reihenfolge ihrer Intensitäten mit Sicherheit angeben zu können.

Ist das Feld 0 oder klein, so daß zwischen den Netzen keinerlei Lichterscheinung wahrzunehmen ist, so ist im Spektroskop 502 stark, 492 schwächer, 471 sehr schwach (meist nicht zu sehen). Dies ist also die Intensitätsverteilung des Streulichts, sie entspricht völlig der, die man im Glimmlicht direkt wahrnimmt. Bei einer ganz bestimmten Potentiometerstellung taucht 471 auf und wird rasch intensiver. Die Spannung des Auftauchens läßt sich weniger genau feststellen als bei direkter Beobachtung des Saums, die Einstellungen schwanken zwischen 19 und 24 Volt. 471, das Glied der zweiten Nebenserie des *He*, gehört also offenbar der Emission des Saums an.

Das Intensitätsverhältnis zu 492 verlief in einem mehrfach durchbeobachteten Fall wie folgt: Bevor der Saum auftaucht, ist 471 nicht zu sehen, mit dem Saum taucht es auf, ist bei 24, 24,5 Volt schon entschieden intensiver, wird bis 30 Volt noch rasch heller, bis 35 Volt konstant, ist bei 42 Volt noch immer heller als 492, bei 63, 65 Volt gleich hell. Diese letzteren vergleichenden Zahlen bedeuten, wie nochmals hervorgehoben sei, keinen Vergleich mit der anderen Serie derselben Lichtquelle, sondern nur ein ganz rohes Photometrierverfahren, das aber völlig hinreicht, um den qualitativen Verlauf mit Sicherheit festzulegen.

Sobald das weißliche Licht eintritt, in dem Gebiet um 80 Volt, tritt 471 wieder hinter 492 zurück, wie im Glimmlicht selbst[1]).

---

1) Anmerkung bei der Korrektur. Herr Seeliger war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, daß auch seine neuesten Untersuchungen über verlangsamte Kathodenstrahlen (vgl. z. B. R. Seeliger

40. Wir vergleichen hiermit das Spektrum des positiven Lichts, von dem wir, wie oben angeführt, anzunehmen haben, daß es seine Emission, ebenso wie der rote Saum, den Vorgängen verdankt, die mit der ersten Ionisationsstufe zusammenhängen. Man bemerkt in diesem Licht, das weit intensiver ist als der Saum im Hilfsfeld, zunächst keinen groben Unterschied der Spektren gegen das Glimmlicht. Indes sind ganz charakteristische Intensitätsverschiebungen vorhanden. 471 ist hier intensiver als 492 (das hier aus der beobachteten Emission selbst stammt). Im Glimmlicht tritt sie, wie erwähnt, ganz dagegen zurück, während 502 (*Parhe*-HS 3) und die gelbe *He*-Linie (*He*, 1. NS., 3) auch 668 (*Parhe*-I NS, 3) hier weit heller sind. Neben ihnen ist auch 707, das der 471 vorhergehende Glied der scharfen NS des *He*, kaum zu sehen, im positiven Licht hingegen wird sie bereits vergleichbar mit 668, wenn auch noch wesentlich schwächer. Im positiven Licht ist also die Intensität der Glieder der scharfen Nebenserie des *He* relativ beträchtlich erhöht.

Das gleiche gilt für 505, das der scharfen NS des *Parhe* angehört und leicht mit dem Glied 3 der *Parhe*-HS, 502, zu vergleichen ist. (Das vorhergehende Glied 728 liegt bereits zuweit im Rot, um gut beobachtet werden zu können und entbehrt zu dem des Vergleichsobjekts aus einer andersartigen Serie.) Die Glieder beider scharfer Nebenserien sind also, verglichen mit den Gliedern anderer Serien, im positiven Licht beträchtlich stärker als im Glimmlicht.

41. Da wir dasselbe an der scharfen *He*-Serie im roten Saum beobachteten, liegt es nahe, dessen Farbe auf diese Emission zurückzuführen. Die ersten sichtbaren Glieder bei der scharfen Nebenserie liegen im Roten (728 und 707) und da die Glieder derselben Serie, wie es der Bohrschen Theorie und den Erfahrungen von Rau[1]) von höheren Gliedern entspricht, mit wachsender Spannung nacheinander auftauchen, müssen diese roten Glieder als erste sichtbar werden und

---

und E. Schramm, Zeitschr. f. Phys. 7, 93, 1921) mit dem Befund über 471 übereinstimmen. Von den hier behandelten Fragen hat ferner bekanntlich vor allem Herr Franck die in Helium bei 21 Volt eintretenden Vorgänge eingehend erforscht und Herr Grotrian hat in Quecksilberdampf leuchtende Schichten erhalten, die um die Anregespannung voneinander abstehen, also offenbar den in 34 beschriebenen Schichten in Helium entsprechen. (Zeitschr. f. Phys. 5, 148, 1921.)

1) H. Rau, Sitzungsber. d. Physik.-Med. Gesellschaft zu Würzburg, 1914.

Intensität gewinnen. Der rasche Umschlag des roten Saums zu dunkelgrün beweist, daß sie nicht lange allein bleiben, — ob dieser Umschlag weiteren Gliedern derselben Serie (der Theorie nach müssen die blaugrünen 505 und 471 nach weiteren 0,8 Volt auftauchen) oder der Mitwirkung anderer Serien zu verdanken ist, bleibt vorläufig offen.

Nimmt man indes die Erfahrungen von Rau hinzu, so ist beides im Spiel zu denken. Rau, der die Spektren photographiert, die roten Linien selbst also nicht beobachtet, findet als am leichtesten ansprechende Linie 471 und gibt als ihre untere Grenze 24,5 Volt an. schreibt diesem Absolutwert aber keine Bedeutung zu. Dies stimmt immerhin befriedigend mit unserem ebenfalls ziemlich rohen Bereich von 19—24 Volt für ihr Auftauchen und 24—24,5 Volt für bereits kräftige Ausbildung überein. Vor allem aber finden wir die auffällige Beobachtung Raus, daß die Linien der scharfen Nebenserien rasch auftauchen und bei höherer Spannung wieder zurückgehen, mit dem Augenschein bei 471 übereinstimmend (vgl. 39) und können sie, indem wir sie auf die roten Linien anwenden, als einen wesentlichen Grund dafür ansehen, daß diese Emission im Feld nur als schmaler Saum auftritt. Die roten Linien müssen als erste angeregt werden, als niedere Serienglieder auch weiter die stärksten bleiben, mit wachsender Geschwindigkeit aber mit den ganzen Serien bald wieder zurücktreten.

42. Es stellte sich später heraus, daß Aston[1]) die Existenz des engen Dunkelraums an der Kathode in *He* bereits an Aluminium beobachtet und das gleiche auch in Wasserstoff gefunden hat. Es ist ihm sogar gelungen, im *He* auch das Auftreten mehrfacher Säume (34) direkt an der Kathode zu beobachten und er deutet dies ebenfalls als Folge mehrerer hintereinander geschalteter Ionisationen. Die charakteristische Rotfärbung des Saums, durch die die Grenze des Leuchtens gerade so hervortritt, scheint ihm indes entgangen zu sein, — vermutlich wegen der geringen Ausdehnung seiner Erscheinungen — sein Dunkelraum ist etwa 0,5 mm breit —, er nennt nur das Dunkelgrün des darauf folgenden breiten Raums. Die Anregungsgrenze, die er als Ionisierungsspannung ansieht, sucht er durch eine Beobachtung des Abstandes d, den die Grenze des Dunkelraumleuchtens, und des Abstandes D, den die Glimmlichtgrenze von der Kathode hat, sowie des Kathodenfalls V zu ermitteln. $\frac{d}{D} \cdot V$ erweist sich für beide Gase

1) Aston, Proc. Roy. Soc. A. 80, S. 45, 1907.

in Versuchsreihen von je 15 Punkten als ausreichend konstant. Dazu führt er seine Glimmlicht-Theorie[1]) ein, die ihm einen Zahlenfaktor ergibt. Er benutzt für das Feld an der Kathode jeweils das erste Glied einer Reihenentwicklung für eine aus seiner Theorie genommene Darstellung der Feldstärke als Funktion des Abstandes von der Kathode und erhält in einem ersten Zustand der Theorie

$$^3/_2 \frac{d}{D} \cdot V$$

in einem späteren, als er in bekannten Versuchen[2]) den linearen Abfall des Feldes von der Kathode zum Glimmlicht gefunden hat,

$$2 \frac{d}{D} \cdot V.$$

Das erste ergibt für *He* 30, das zweite 40 Volt. Der zweite, von Aston nunmehr als richtig angesehene Wert ist vollkommen unverständlich, aber auch der erste bei weitem zu hoch. Beim Betrachten der Zahlen für $\frac{d}{D} \cdot V$ fällt auf, daß sich für *He* 20,3 Volt, für H_2 10 Volt finden. Diese Werte sind — bei H_2 ist auch an die Mitwirkung von *Hg* (10,3 Volt) zu denken — so nahe an dem, was wir erwarten würden, daß man annehmen möchte, der Zahlenfaktor sei **1**. Das würde indes' heißen, daß das Feld im Glimmlicht konstant, der Potentialverlauf linear wäre und widerspricht durchaus Astons eigenen Beobachtungen. Bremsende Doppelschichten am *Al* von 20 Volt in *He* sind völlig unwahrscheinlich, — die ausgezeichnete Übereinstimmung der Versuchsreihen in sich läßt die Beobachtungen selbst als sehr zuverlässig erscheinen. Astons Versuche zeigen also innere Widersprüche, deren Aufklärung eine interessante Aufgabe bilden würde.

V. Der „Kathodensprung".

43. Die hinter der Hauptkathode gelegenen weiteren Elektroden (*H*, *C*) zeigen, solange sie dasselbe Potential besitzen wie *AK*, stets die Stromrichtung einer Kathode, die der Aufnahme von positiven Teilchen und der Abgabe von Elektronen entspricht. Isoliert man sie, so laden sie sich demnach positiv auf.

44. Am unmittelbarsten erkennt man diese Aufladung sowohl in H_2 wie in *He* daran, daß zwischen den Kathodenteilen leuchtende

1) Aston, Proc. Roy. Soc. A. **79**, 85, 1907; **84**, 531, 1911.
2) S. o. Einl.

Schichten auftreten, sobald man sie isoliert. Ihre Lage ist, wie man mit Hilfe der oben angeführten Erfahrungen erkennt, stets so, wie es einer positiven Aufladung des isolierten Teils entspricht. Dieser Teil saugt also wieder Elektronen aus der Umgebung an, wobei er sie so beschleunigt, daß sie auf dem Wege die Fähigkeit zum Leuchten erhalten. Das Potential, das er erreicht, geht demnach weit über einige Volt hinaus und daraus geht hervor, daß nicht der Verlust der langsamen von den Kanalstrahlen ausgelösten Sekundär-Elektronen die positive Aufladung zustande bringt, sondern die Aufsaugung dieser Kanalstrahlen selbst. Denken wir uns eine ideal isolierte Elektrode, die auch aus der Umgebung keine Elektronen anzuziehen vermag, von den Kanalstrahlen getroffen, so muß sie sich so weit aufladen, bis sie auch die raschesten Kanalstrahlteilchen zurückzustoßen imstande ist, also bis zur Spannung des fernsten Ortes im Kathodendunkelraum, von dem her noch Kanalstrahlteilchen, ständig geladen bleibend, sie zu erreichen vermögen. Die Spannung gegen die Kathode würde also gleich dem Kathodenfall oder doch von seiner Größenordnung sein. An der wirklichen Elektrode, die durch den endlichen Widerstand der Isolation und durch Elektronenaufnahme aus dem Gas ständig Ladung verliert, entsteht ein statistischer Gleichgewichtszustand, die Spannung sinkt um so mehr herab, je höher die Verluste.

Um die Spannung, auf die sich eine wohlisolierte Elektrode durch die Vorgänge im Gase selbst einstellt, zu finden, wird demnach am zweckmäßigsten die Lage der leuchtenden Schichten bestimmt und darauf durch eine von außen willkürlich angelegte Spannung reproduziert, die gemessen werden kann. Ebensogut kann eine Charakteristik verwendet werden, die darstellt, in welcher Weise der Strom in der Entladung selbst von der Spannung zwischen den Kathodenteilen abhängt und dann durch Feststellung des Entladungsstroms, der sich bei isolierten Hilfselektroden einstellt, auf die Spannung geschlossen werden, die sie annehmen. Weniger einwandfrei ist an sich die Anschaltung eines statischen Spannungsinstruments, durch die die Isolation stets verringert wird. Die Isolation eines Multizellularvoltmeters reicht immerhin auch bei schwachen Entladeströmen hin, um die Größenordnung der Aufladung zu demonstrieren, ein Lutzsches Einfaden-Elektrometer (s. oben § 34) ändert beim Anschalten die Lichterscheinungen nicht bemerkbar, zeigt also ebenso einwandfrei an, wie die erste Methode.

45. Von diesen Methoden kam die zweite, die Aufladung nach dem Verhalten der Hauptentladung zu beurteilen, bei allen Röhren-

typen wenigstens qualitativ in Gebrauch: eine gut isolierte Hilfselektrode ist stets daran zu erkennen, daß, sobald man ihre Zuleitung frei läßt, die Entladung sich auf den Zustand einer stark positiven Hilfselektrode, eines stark bremsenden Hilfsfeldes, einstellt. Das gilt sowohl für die spannungsveränderlichen (§ 4—13) wie für die stromveränderlichen Röhren. Bei den letzteren, deren Charakteristik nie wesentlich über eine Hilfsspannung von höchstens einigen Volt verfolgt wurde, bei der sie auf der bremsenden Seite bereits ganz flach zu werden pflegte, ging stets aus der ganz beträchtlichen Stromreduktion bei Isolation der Rückkathode hervor, daß diese dabei Spannungen annahm, die mindestens einige Zehner Volt oberhalb von 30 Volt lagen. Mit Sicherheit liegt hiernach diese Spannung bei Röhren, die mit 200 bis 300 Volt Kathodenfall brennen, über 50 Volt hinaus.

Eine Anwendung der ersten Methode ergab bei einer Entladung in *He* an *K*, die mit 350 Volt und 10 Milliamp. brannte, die Aufladung der isolierten Rückkathode *C* gegen die miteinander verbundenen *H* und *AK* (vgl. Fig. 19) zu 55 Volt.

Nach der dritten Methode wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt. In einem *He*-*K*-Rohr, dessen weiter Querschnitt niedrige Brennspannungen erlaubte, war *C* mit *AK* kurzgeschlossen, während diesmal *H* isoliert wurde und am Multizellularinstrument lag. Man erhält stets Aufladung, — ihre Einstellung hängt indes stark vom Betrieb des Rohrs ab. Bei niedrigem Strom finden sich 5—10 Volt, bei einigen Milliampère 50 Volt, bei nahe 10 Milliamp. schließlich 102 Volt. In letzterem Fall war die Klemmenspannung des Rohrs über 150, aber weit unter 220 Volt. Da sie über 150 Volt nicht mehr gemessen werden konnte, wurde zurückgegangen und notiert, daß zu 148 Volt Klemmenspannung 6,2 Milliamp. Entladestrom und 69 Volt Aufladung von *H* gehörte. Daß die letztere Angabe noch zu niedrig ist und nur als untere Grenze gelten darf, ging daraus hervor, daß das Instrument sofort zurückging, sobald der Strom aussetzte — womit die Gasverluste ebenfalls aufhören. Die Angabe ist also zweifellos durch Verlust erniedrigt, — von der gleichen Ursache muß die starke Stromstärkenabhängigkeit wesentlich mitbestimmt sein. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Aufladung mindestens die Hälfte des Kathodenfalls erreichen kann.

46. Diese Beobachtungen an Elektroden, die unmittelbar hinter der Kathode liegen, sind geeignet, ein Licht auf das Verhalten isolierter Leiter zu werfen, die man vor der Kathode aufstellt. Denkt man sich eine hinter einer Öffnung der Kathode liegende Elektrode 1 (Fig. 23)

nacheinander in die Stellungen 2, 3, 4 vorgeschoben, so erhält man aus ihr eine „Sonde" wie sie verwendet worden sind, um das Feld im Dunkelraum auszutasten. Das Loch in der Kathode ändert hieran nichts Wesentliches, denn gerade für kleine Entfernungen, bei denen es von Einfluß sein könnte, ist der hinter einer Sonde liegende Kathodenteil durch die bekannte Schattenwirkung der Sonde stets ohnehin ausgeschaltet.

Derartige Sondenbeobachtungen sind es aber, die (abgesehen von dem in § 2 angeführten Fall einer Glühkathode) allein zur Annahme eines „Kathodensprungs" geführt haben. Man nahm an, daß sie fähig seien, das Potential des umgebenden Gasraums anzunehmen. Ging man aus einer Stellung 5 im Glimmlicht (in dem die Anwendung

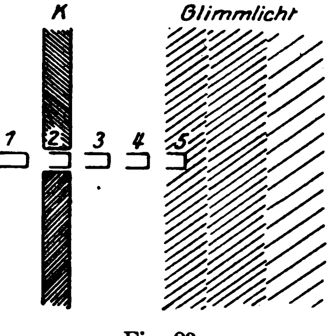


Fig. 23.

einer Sonde unvergleichlich viel berechtigter ist, da hier starke Ionisation und schwaches Feld, also geringe Eigengeschwindigkeiten der Ionen, bestehen) in der sie die Spannung gegen die Kathode zeigen, die Kathodenfall genannt wird, in den Dunkelraum hinein (4), so verringerte sich tatsächlich der Potentialunterschied gegen die Kathode, ging aber, wenn man schließlich so nah als möglich an der Kathode stand (3), nicht weiter als auf 0,25 bis 0,70 des gesamten Kathodenfalls (Westphal) herab. Dies wurde als Beweis dafür angesehen, daß ein so hoher Bruchteil des gesamten Kathodenfalls unmittelbar an der Kathodenoberfläche als „Kathodensprung" konzentriert sei.

Denken wir uns nun die Sonde in Stellung 2 in der Kathodenoberfläche angebracht. Dieser isolierte Teil der Kathodenoberfläche muß, wenn er zunächst das Potential seiner Umgebung besitzt, völlig ebenso als Kathode fungieren, und dadurch positiv aufgeladen werden. Es ist nun gar kein Grund anzugeben, warum eine etwas vor der

Kathode angebrachte Sonde vor dieser Aktion als Kathode geschützt sein sollte. Diese unumgängliche Notwendigkeit einer einseitigen Funktion aber ergibt das gerade Gegenteil von der Funktion einer wirklichen Sonde, die Ladungen beider Vorzeichen aus der unmittelbaren Umgebung aufnehmen muß, bis sie sich mit ihr ausgeglichen hat. Ich halte die Anwendung einer festen Sonde im Dunkelraum für prinzipiell unmöglich. Jedes Metallstück unterliegt hier wie die Kathode dem Bombardement der Kanalstrahlen, die alles, was sie aufhält, positiv aufladen. Wir haben diese Wirkung bis hinter die Kathode verfolgt und gefunden, daß auch hier die Aufladung die Hälfte des Kathodenfalls betragen kann. Für diese Sondenstellung kann aber wohl auf keinen Fall mehr behauptet werden, daß die Sonde einen Teil des natürlichen Potentialgefälles anzeige, das sich im Gas von der Kathode zur Anode hin erstreckt.

47. Nach allem diesem sind materielle Sonden im Kathodendunkelraum als völlig unbrauchbar anzusehen. Skinner[1]) hat neuerdings in einer Polemik gegen Astons Querstrahlmethode zwar zugegeben, daß Skeptizismus in bezug auf die Genauigkeit von Sondenmessungen berechtigt sei. „Aber anzunehmen, daß man sich z. B. um 80 Volt irre, wenn eine *Al*-Kathode gebraucht wird und um 150 Volt, wenn eine Stahl-Kathode gebraucht wird, scheint schwerlich berechtigt". Ich bezweifle nach dem Vorigen nicht mehr, daß die Fehler diese Größe erreichen, daß materielle Sonden als Potentialanzeiger im Dunkelraum Spannungen annehmen, die einer nach der Anode zu weit von ihnen entfernten Äquipotentialfläche entsprechen (im Grenzfall die des Glimmlichtsaums) und „Kathodensprünge" der Größe, wie sie angegeben wurden, vortäuschen können, ohne daß im freien Gas eine Spur davon vorhanden ist. Die Beeinflußbarkeit der an Kathodenteilen erzeugten Elektronen und die oben geschilderten Leuchterscheinungen lassen nichts von einem Sprung an der Kathodenoberfläche erkennen, der höher sein könnte, als höchstens ein Volt und damit stimmt überein, daß die bereits oben erwähnten neuen Messungen von Brose erkennen lassen, daß das Feld in unmittelbarer Nähe der Kathode sogar wieder abnehmen kann[2]).

---

1) Skinner, Physical Review 9, 97, 1917.

2) Die Versuche, aus denen oben das rein Physikalische herausgegriffen ist, wurden im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München begonnen, dann, mit freundlicher Erlaubnis von Herrn Geh.-Rat W. Wien, im Würzburger Physikalischen Institut, später, mit freundlicher Erlaubnis von Herrn Präsidenten O. Warburg, in der Physikalisch-Tech-

48. Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, wie sich eine selbständige Entladung dadurch beeinflussen läßt, daß man die an ihrer Kathode entstehenden Elektronen in willkürlichem Maße durch elektrische Hilfsfelder vom Eintritt in die Entladung abhält. Hierfür wird eine Reihe verschiedener Ausführungsformen und Anwendungen gegeben.

2. Insbesondere werden die Bewegungen dieser Elektronen betrachtet. Es ergibt sich, daß sie bereits durch Potentialdifferenzen von wenigen Volt ganz umgesteuert werden können, also überwiegend sehr kleine Geschwindigkeiten besitzen.

3. Es werden einige durch langsame Elektronen in *He* angeregte Lichterscheinungen in okularen Beobachtungen verfolgt, zu anderen Kenntnissen in Beziehung gesetzt und gezeigt, daß das Dunkelraumleuchten in *He* ganz überwiegend durch die Elektronenbewegungen bestimmt ist.

4. Die Existenz eines „Kathodensprungs" als notwendigen Bestandteils der Kathodenphänomene wird verneint. Bestände ein Kathodensprung, so müßten die Elektronen die Kathodenfläche stets mit Geschwindigkeiten von vielen Zehnern oder Hunderten von Volt verlassen. Davon ließ sich (vgl. 2) nie etwas bemerken. Die Vorgänge, die einen Kathodensprung vortäuschen können, werden diskutiert und die Meinung ausgesprochen, daß feste Sonden zu Messungen des Potentialverlaufs im Kathodendunkelraum völlig unbrauchbar sind.

---

nischen Reichsanstalt fortgeführt. Die letzten Versuche (z. B. die mit Helium), wurden im Röhrenlaboratorium der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie (Telefunken) ausgeführt.

(Eingegangen 25. August 1921.)

Besprechungen.

Hans Bauer, Mathematische Einführung in die Gravitationstheorie Einsteins nebst einer exakten Darstellung ihrer wichtigsten Ergebnisse. Leipzig u. Wien (Franz Deuticke) 1922.

Das Buch bringt eine auf Leichtfaßlichkeit eingestellte Darstellung der Geometrie in Riemannschen Räumen. Es geht der Anschaulichkeit wegen von zweidimensionalen Mannigfaltigkeiten aus, die sich als Flächen im dreidimensionalen euklidischen Raum deuten lassen. Hierfür werden die

Begriffe der Parallelverschiebung, der geodätischen Koordinaten und der geodätischen Linien, sowie die für die Krümmung kennzeichnenden Tensoren eingeführt, um erst in einem späteren Kapital auf die vierdimensionale Welt der Relativitätstheorie übertragen zu werden. Von dem physikalischen Inhalt ist nur das Notwendigste angeführt, um zur Perihelbewegung und der Krümmung der Lichtstrahlen kommen zu können, d. h. die Mechanik des Massenpunkts (dessen Weltlinie bei freiem Fall geodätisch ist) und die Feldgleichungen für den leeren Raum, sowie deren Integration für das Feld außerhalb der Sonne. Gerade wegen dieser Beschränkung kann sich der Verfasser diesen Dingen mit großer Ausführlichkeit widmen. Das Buch dürfte vielen erwünscht sein, die sich von der Relativitätstheorie zunächst einmal das Mathematische anzueignen beabsichtigen. M. v. Laue.

M. Planck, Physikalische Rundblicke. (Gesammelte Reden und Aufsätze.) 168 S. Leipzig, S. Hirzel. 1922. Geh. M. 30.—, geb. M. 50.—.

Die dankenswerte Sammlung der allgemeinverständlichen Reden und Aufsätze enthält: Die Einheit des Physikalischen Weltbildes (1908) — Die Stellung der neueren Physik zur mechanischen Naturauffassung (1910) — Neue Bahnen der physikalischen Erkenntnis (1913) — Dynamische und statistische Gesetzmäßigkeit (1914) — Das Prinzip der kleinsten Wirkung (1915) — Verhältnis der Theorien zueinander (1915) — Das Wesen des Lichts (1919) — Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie (1920). Ein Eingehen auf Einzelheiten dürfte sich bei diesen jedem Physiker wohlbekannten Veröffentlichungen M. Plancks erübrigen. Erwähnt sei nur, daß der Abdruck fast vollkommen unverändert erfolgte und daß der Verlag — daß die bei Barth, Teubner und Springer erstmalig erschienenen Teile hier gesammelt werden konnten, wird dankbar anerkannt werden — für eine würdige äußere Ausstattung gesorgt hat. R. Seeliger.

O. Lehmann, Flüssige Kristalle und ihr scheinbares Leben. (Forschungsergebnisse, dargestellt in einem Kinofilm.) 72 S. m. 161 Abb. im Text. Leipzig, Leopold Voss. 1921. Kart. M. 15.—.

Das sehr anregend und hübsch geschriebene Schriftchen ist gedacht als eine ausführliche Erläuterung zu einem nach Angaben des Verf. von der Universumfilm-Ges. hergestellten Film. In der Hauptsache sind Figuren und Text aus früheren Arbeiten übernommen, dem vorliegenden Werk angepaßt und ergänzt durch zahlreiche Literaturhinweise. Insbesondere die Vereinigung und Spaltung, die Wachstumserscheinungen und die scheinbar spontanen Bewegungen, die sich ja besonders gut zur kinomatographischen Wiedergabe eignen und deren Vorführung sicher ungemein anregend wirken wird, finden eine ausführliche, jeweils durch spezielle Beispiele und sehr übersichtliche Figuren unterstützt, Besprechung. R. Seeliger.

A. Nippold, Erdmagnetismus, Erdstrom und Polarlicht. 3. Auflage. 135 S. m. 7 Taf. u. 18 Fig. (Sammlung Göschen, Nr. 175.) Berlin, Ver. wiss. Verl. Walter de Gruyter. 1921. Kart. M. 6.—.

Die dritte Auflage gibt, in manchen Punkten erweitert oder verbessert

gegen die 1912 erschienene, ein gutes Bild dieses für den Physiker fast interessantesten Gebietes der kosmischen Physik. Die drei ersten Abschnitte (Elemente des Erdmagnetismus, der beharrliche Magnetismus der Erde und der Sonne, die Variationen des Erdmagnetismus) enthalten eine vorzügliche kurze Darstellung der Lehre vom Erdmagnetismus, und zwar des umfangreichen Beobachtungsmaterials sowohl wie der physikalischen und mathematischen Theorien. Der nächste Abschnitt ist dem Erdstrom gewidmet und sei besonders hervorgehoben, weil er bisher die meines Wissens einzige zusammenfassende Darstellung der hierher gehörenden Erscheinungen enthält. Im fünften Abschnitt wird das Polarlicht besprochen; zu kurz gekommen ist hier die Theorie, wo neben Birkelands und Störmers Arbeiten die Untersuchungen von Stark, Lenard und insbesondere die von Vegard hätten besprochen werden sollen; denn gerade hier, wo exakte Forschung und kühne Hypothesen sich berühren, wäre so manches Reizvolle zu erwähnen gewesen. Ein kurzes Schlußkapitel faßt die Gesamtheit der kosmisch-magnetischen Erscheinungen nochmals einheitlich zusammen.

R. Seeliger.

Josef Geitler, Elektromagnetische Schwingungen und Wellen. 2. vermehrte Auflage. IX u. 218 S. Mit 113 Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1921. Preis M. 38.—.

Die Behandlung des Stoffes in der vorliegenden Einführung in das Gebiet der elektromagnetischen Schwingungen ist populär gehalten, aber, wie auch im Vorwort betont wird, nicht im gewöhnlichen Sinne, indem nur die allgemein interessierenden Resultate mitgeteilt werden, sondern es werden auch die experimentellen und theoretischen Wege besprochen, auf denen sie gefunden werden. Dementsprechend ist zum Verständnis ein gewisses Maß physikalischer Elementarkenntnisse erforderlich, mit denen aber dann der Leser den klaren Darlegungen des Verfassers wohl zu folgen vermag. Die immer auf das Anschauliche gerichtete Darstellungsweise des Verfassers ist geeignet, auch schwierigere Überlegungen dem Verständnis auch eines der eingehenden theoretisch-physikalischen Behandlungsweise fernerstehenden Lesers näher zu bringen. Das Buch behandelt zunächst nach einem Rückblick auf die Fernwirkungstheorie die Arbeiten von Faraday und Maxwell und die daran anschließenden klassischen Untersuchungen von Heinrich Hertz. In der zweiten Hälfte des Buches gibt der Verfasser zunächst eine kurze historische Darstellung der Entwicklung unserer Kenntnis des gesamten Spektrums elektromagnetischer Schwingungen von den Röntgenstrahlen bis zu den Wellenlängen der drahtlosen Telegraphie und von der fortschreitenden Erweiterung der Grenzen der bis jetzt experimentell zugänglichen Teile desselben. Die Erweiterung unserer Anschauung über das Wesen der Strahlung, die die Quantentheorie brachte, wird kurz berührt. Es folgt eine Übersicht über die an Hertz anschließende weitere Entwicklung des Gebiets der Ausbreitung und der Optik von Schwingungen größerer Wellenlänge, wie sie gewöhnlich unter dem Namen Hertzsche Wellen zusammengefaßt werden. Der letzte Abschnitt gibt eine Darstellung von den Methoden der Erzeugung und Beobachtung ge-

dämpfter und ungedämpfter elektromagnetischer Schwingungen, wie sie besonders in der drahtlosen Telegraphie und Telephonie zur Anwendung kommen. Zahlreiche Literaturangaben erleichtern die Ergänzung und Erweiterung des Gelesenen durch Nachschlagen der Originalabhandlungen.

Reinkober.

B. Bavink, Grundriß der neueren Atomistik. 130 S. m. 41 Abbildungen. Leipzig, S. Hirzel. 1921. Geh. M. 37.50, geb. M. 55.50.

Es mag dahingestellt sein, wieweit die Notwendigkeit vorlag, die ohnehin schon so zahlreich vorhandene populäre Literatur über die Probleme der modernen Atomphysik noch um ein Werk zu bereichern; soviel steht fest, daß sich der Verf. mit großem Geschick der schwierigen Aufgabe unterzogen hat. Die klare und flüssige Darstellung und die straffe Zusammenfassung des umfangreichen Materials machen das Büchlein in hohem Maße für Laien geeignet, zumal da mathematische Entwicklungen im Texte möglichst vermieden und in einem Anhang zusammengestellt sind, dessen Studium für das Verständnis des Ganzen nicht unbedingt erforderlich ist.

Ausgehend vom periodischen System der Elemente und den Grundtatsachen der Atomistik gelangt der Verf. zu den Beweisen für die Existenz der Moleküle und Atome, behandelt die Erscheinungen der Elektrolyse, Korpuskularstrahlen und Lichtemission bzw. Absorption und schließt mit einem Kapitel über Atombau, Röntgenstrahlen und Kristallstruktur und Kernphysik, wobei auch die neuesten Ergebnisse der Astonschen Kanalstrahlenanalyse eingehend besprochen werden.

Geringe Mängel (z. B. die praktische Verwirklichung des schwarzen Körpers als Hohlraum mit spiegelnden Wänden) können den Wert des Buches kaum herabsetzen.

G. Mierdel.

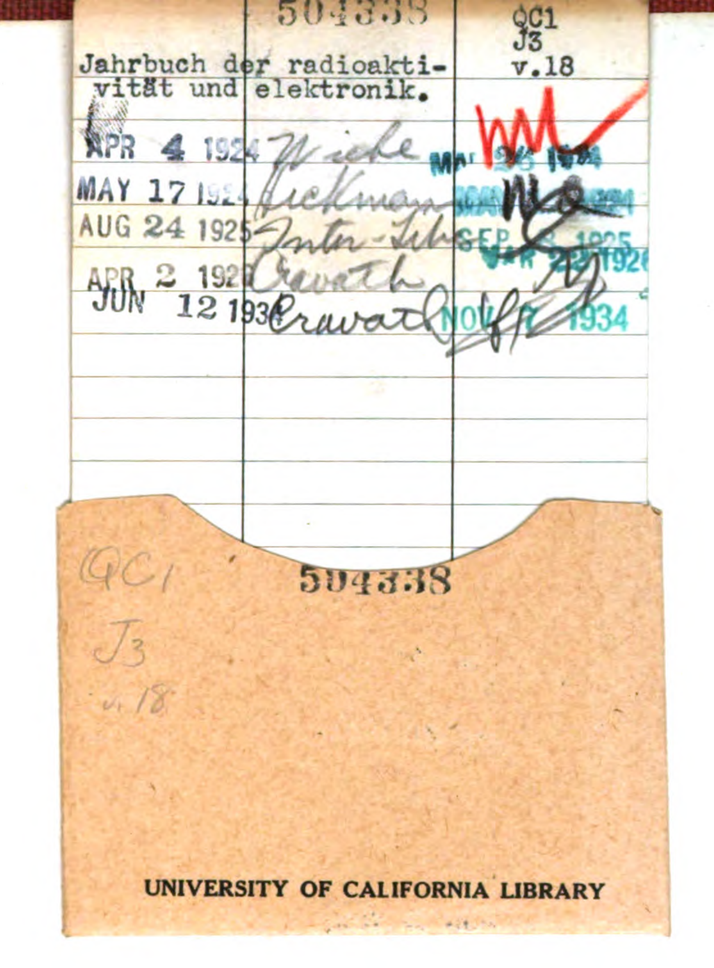
Namen- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht, R. = Besprechung.)

Druck von August Pries in Leipzig.






504338
Jahrbuch der radioaktivität und elektronik.
QC1
J3
v.18
APR 4 1924
MAY 17 1924
AUG 24 1925
SEP 1925
APR 2 1926
JUN 12 1934
NOV 1934
504338
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY



